PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 10. 15. Mai 1907. 8. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 11 am 20. Mai 1907.

INHALT.

Originalmitteilungen:

G. A. Blanc, Die Zerfallskonstante des Radiothoriums. S. 321.

W. P. White, Die Konstanz der Thermoelemente. S. 325.

H. Greinacher u. M. Kernbaum, Über das gasförmige Umwandlungsprodukt des Poloniums. S. 339.

A. Wigand, Gültigkeitsbedingungen des Gesetzes von Dulong und Petit. S. 344.

E. Waetzmann, Objektive Kombinationstöne an der singenden Bogenlampe. S. 346.

E. Bose, Über die physikalischen Eigenschaften von Emulsionen, insbesondere über deren Beziehung zu den kristallinischen Flüssigkeiten. S. 347.

E. Bose, Über die Ermittelung der Partialtensionen binärer Gemische aus Messungen der Totaltensionen und der einen Partialtension aus Messungen der anderen. S. 353.

Besprechungen:

R. Cirera, Über das Ebro-Observatorium in Tortosa und über einige Beobachtungen der Sonnenfinsternis vom 30. August 1905. S. 358.

F. Kühnen u. Ph. Furtwängler, Bestimmung der absoluten Größe der Schwerkraft zu Potsdam mit Reversionspendeln. S. 358.

A. Zeemann, Einführung in die Elektrotechnik. S. 359.

E. Arnold u. J. L. La Cour, Die Kommutation bei Gleichstrom- und Wechselstromkommutatormaschinen. S. 359.

A. Prasch, Die Fortschritte auf dem Gebiete der drahtlosen Telegraphie. IV. S. 359.

L. Kohlfürst, Neues auf dem Gebiete der elektrisch selbsttätigen Zugdeckung. S. 359.

W. Winkelmann, Transformatoren und Asynchronmotoren. S. 360.

C. Benedicks, Physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen an kohlenstoffhaltigem Stahl. S. 360.

Briefkasten. S. 360.

Personalien. S. 360.

Gesuche. S. 360.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Zerfallskonstante des Radiothoriums.

Von G. A. Blanc.

In einer Mitteilung, welche ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Dr. Angelucci veröffentlicht habe[1]), war die Rede von Versuchen, welche wir angestellt hatten, in der Absicht, festzustellen, ob es möglich sei, irgendwelche Abnahme der Aktivität eines Radiothoriumpräparates mit der Zeit wahrzunehmen, welches merkliche Mengen von Thor nicht enthält, und um gegebenen Falles das Gesetz solcher Entaktivierung und den Wert der zugehörigen charakteristischen Konstante zu bestimmen.

Hahn[2]) erwähnt, daß er an einigen seiner Radiothoriumpräparate, die aus dem Thorianit gewonnen worden waren, eine Abnahme der Aktivität beobachtet habe. Er hat indessen bislang keinerlei Angaben über die Geschwindigkeit gemacht, mit welcher diese Entaktivierung vor sich geht.

Mir standen nun einige Radiothoriumpräparate zur Verfügung, welche Dr. Angelucci aus dem Schlamm von Echaillon gewonnen hatte, und in denen Thor nicht in merklichen Mengen vorkommt. Es erschien mir daher zweckmäßig, einige Versuche anzustellen, um durch sie die Frage nach dem mehr oder minder schnellen Zerfall des neuen radioaktiven Stoffes endgültig aufzuklären.

Das Präparat, welches ich gewählt habe, bildete einen Teil der Hydrate, zumeist des Eisens, die eine Aktivität und ein Emanationsvermögen von ungefähr 3000mal höherem Betrage aufwiesen wie eine gleiche Gewichtsmenge Thoriumhydrat in radioaktivem Gleichgewicht (letzteres aus dem „reinen Thoriumnitrat" der Firma De Haën gewonnen).

Durch das zur Gewinnung dieses Präparates eingeschlagene Verfahren war jegliche Möglichkeit einer Anwesenheit von Spuren von Radium in dem Präparate ausgeschlossen. Das Fehlen jeglicher radioaktiven Substanz, welche nicht zu der Reihe der Zerfallsprodukte des Radiothoriums gehört, habe ich übrigens mittels des Verfahrens nachgewiesen, welches ich in einer früheren Arbeit über das Radiothorium[1]) beschrieben habe.

Die für den Versuch benutzte Menge mochte einige Zehntel Milligramm wiegen. Sie haftete an einem Stück Filter von etwa 3 cm^2 Oberfläche. Es sei hinzugefügt, daß dieses Präparat von Dr. Angelucci ungefähr sechs Monate zuvor aus dem Schlamme von Echaillon gewonnen worden war, und daß daher in ihm sicherlich der radioaktive Gleichgewichtszustand zwischen Radiothorium und Thorium X erreicht war.

Dieses Filterstück wurde am 12. Juni 1906 in einen Zerstreuungsapparat von der üblichen Ausführungsform eingebracht, wie ich ihn schon an anderer Stelle[2]) beschrieben habe. Es wurde nämlich unter eine Glocke gebracht, die, wie aus Figur 1 ersichtlich ist, auf einem zur Erde abgeleiteten Metallteller ruht und mit einer isolierten Elektrode versehen ist, welche ihrerseits mit einem Blättchenelektroskop verbunden ist.

Nachdem das Präparat unter die Glocke

1) Lincei Rend. 15, Nr. 9, 1906.
2) Diese Zeitschr. 7, 456, 1906.

1) Lincei Rend. 15, Nr. 6, 1906.
2) Phil. Mag. 1905, 1. Jan.

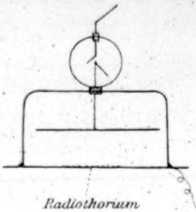


Fig. 1.

gebracht worden war, wurde diese mit einem festen Kitt so auf dem Metallteller befestigt, daß der Durchtritt der Luft vollkommen ausgeschlossen war. Ich hatte mich zuvor darüber vergewissert, daß der isolierende Stopfen, welcher das Innere der Glocke von dem Innern des Elektroskops trennt, gleichfalls einen vollkommen luftdichten Abschluß bildete.

Diese Vorsichtsmaßregeln wurden getroffen, damit die im Innern der Glocke enthaltene Luft in keiner Weise daraus entweichen konnte. Damit bezweckte ich, jede Möglichkeit einer derartigen Wirkung, wie sie sich anscheinend zeigt, wenn ganz winzige Mengen eines Radiumsalzes der freien Luft ausgesetzt werden, vollkommen auszuschließen.

Es ist ja genügend bekannt, wie Voller[1]) zu der Ansicht gelangen konnte, daß Radium, wenn es in sehr geringer Menge vorhanden ist, eine sehr schnelle Entaktivierung erfährt, einer Ansicht, die jedoch später von Eve widerlegt worden ist. Eve wies nämlich nach, daß Radium selbst in ganz winzigen Mengen im Verlauf von mehreren Monaten keine wahrnehmbare Aktivitätsabnahme aufweist, wenn es nur während der ganzen Versuchsdauer in einem luftdicht verschlossenen Behälter aufbewahrt wird. Die richtigere Erklärung der von Voller beobachteten Erscheinung wird offenbar durch die auch von Rutherford[2]) vertretene Auffassung gegeben, nach welcher bei diesen Versuchen ein Teil des Radiums von der Luft, der es ausgesetzt war, fortgeführt worden ist.

Man ersieht daraus, wie wichtig die Vorsichtsmaßregeln sind, welche ich getroffen habe, um eine ähnliche Fehlerquelle vollständig auszuschließen.

Das Radiothoriumpräparat wurde also, wie bereits gesagt, am 12. Juni des vergangenen Jahres unter die Glocke eingeführt. Am 17. Juni wurde dann mit den Messungen begonnen, nachdem nämlich die Annahme zulässig war, daß jede Veränderung der Aktivität, wie sie etwa infolge des Auftretens induzierter Aktivität im Innern des Apparates entstehen könnte, beendet sein mußte. Die Messungen wurden dann bis zum heutigen Tage, das heißt also über einen Zeitraum von mehr als neun Monaten, mit den im folgenden mitzuteilenden Ergebnissen fortgesetzt.

Die Bestimmungen der Aktivität des Präparates wurden in der folgenden Weise ausgeführt: Ich erteilte dem isolierten System eine Ladung, und zwar immer von positivem Vorzeichen, und beobachtete dann mit Hilfe eines mit einem Mikrometer ausgerüsteten Mikroskopes die Zeit, welche das Ende des Aluminiumblättchens brauchte, um eine bestimmte Anzahl von Skalenteilen zu durchlaufen. Ich hatte mich zuvor davon überzeugt, daß bei einer Aktivität von gleicher Größenordnung, wie sie das bei diesen Versuchen benutzte Radiothoriumpräparat aufweist, eine Potentialdifferenz von ungefähr 200 Volt mehr als hinreichend war, um den Sättigungsstrom im Apparate zu erhalten, während die Grenzen, innerhalb welcher die Messungen ausgeführt wurden, einem Potentialfall von ungefähr 300 bis 250 Volt entsprachen.

Der Apparat war so gebaut, daß er im Vergleich mit den üblichen Instrumenten dieser Art eine verhältnismäßig große Kapazität aufwies. Der Zweck dieser Maßregel war, trotz der verhältnismäßig beträchtlichen Aktivität des untersuchten Präparates einen langsamen Abfall des Aluminiumblättchens zu erhalten. Auf diese Weise vereinigte der Apparat in sich die beiden Vorzüge, gegen kleine Änderungen der Aktivität des Radiothoriums empfindlich zu sein, und gegen äußere Ionisierungsursachen unempfindlich zu sein, so daß die Wirkung der letzteren gegenüber der der zu untersuchenden Substanz zu vernachlässigen ist. Nichtsdestoweniger habe ich die weitestgehenden Vorsichtsmaßregeln angewendet, um zu verhindern, daß durch die Anwesenheit radioaktiver Substanzen in der Nachbarschaft des Meßapparates irgendwelche Fehlerquellen entstehen könnten.

Ich will noch hinzufügen, daß ich mich vor der Einführung der aktiven Substanz von der vollkommenen Isolation des Apparates überzeugt hatte, und daß ich mich auch darüber vergewissert hatte, daß die normale Entladung gegenüber der durch das Radiothoriumpräparat hervorgerufenen vollständig zu vernachlässigen war. Schließlich sei noch erwähnt, daß die Messungen immer erst ausgeführt wurden, nachdem das System etwa zehn Minuten lang geladen gehalten worden war, und zwar sollten dadurch alle etwaigen Fehlerquellen beseitigt werden, die sich aus dem Eindringen einer Ladung in den Isolator ergeben könnten.

1) Diese Zeitschr. 5, 781, 1904.
2) Radioactivity, 2nd Ed., 466 ff.

Ich habe in der Tabelle I die Ergebnisse der angestellten Messungen aufgeführt: in der ersten Spalte sind die einzelnen Beobachtungstage angegeben und in der zweiten die Zeiten, welche das Aluminiumblättchen brauchte, um die bestimmte Anzahl Teile der Mikrometerskala zu durchlaufen. Jede Zahl der zweiten Spalte ist der Mittelwert aus drei, vier oder fünf Beobachtungen; der größte Fehler betrug nicht mehr als einige Sekunden.

Tabelle I.

Tag der Beobachtung	Zeit in Sekunden
17. Juni 1906	307
1. Juli 1906	318
16. „ „	330
30. „ „	341
15. August 1906	348
31. „ „	355
17. Oktober 1906	369
16. November 1906	377
14. Dezember 1906	392
8. Januar 1907	399
30. „ „	406
18. Februar 1907	412
25. März 1907	430

Setzt man nun die Aktivität vom 17. Juni 1906 gleich 100, so erhält man aus diesen Ergebnissen die Werte der nachstehenden Tabelle II, in welcher die erste Spalte die verflossene Zeit in Tagen, die zweite Spalte die entsprechenden Aktivitäten enthält.

Tabelle II.

Zeit in Tagen	Aktivität in willkürlichen Einheiten
0	100,0
14	96,5
29	93,3
43	90,0
59	88,2
75	86,5
122	83,2
152	81,4
180	78,5
205	76,6
227	75,6
246	74,1
281	71,4

Trägt man nun auf der Abszissenachse die Zeiten und auf der Ordinatenachse die Logarithmen der Intensitäten ab, so erhält man die in Figur 2 wiedergegebene Kurve I. Wie man aus dieser Kurve ersieht, liegen, nach einer Periode verhältnismäßig schnelleren Abfalls, über welche ich weiter unten noch zu sprechen habe, von der am 30. Juli ausgeführten Messung ab die Punkte merklich auf einer Geraden.

Nehmen wir also an, daß, wie es nach allem durchaus den Anschein hat, die Messungen vom 30. Juli ab annäherungsweise den Verlauf des Zerfallsvorganges des Radiothoriums wieder-

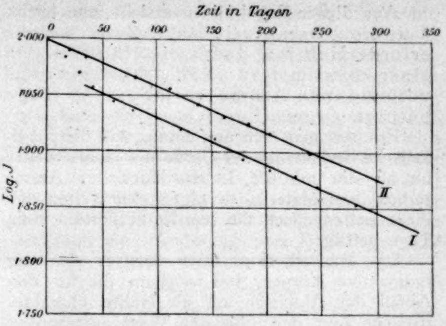


Fig. 2.

geben, so ist es klar, daß dieser Vorgang, gerade wie alle übrigen uns bekannten Erscheinungen radioaktiven Zerfalles, mit Hilfe der Gleichung

$$J_t = J_0 e^{-\lambda t}$$

dargestellt werden kann, in welcher die einzelnen Größen die bekannten Bedeutungen haben.

Unter Anwendung dieser Formel und unter Benutzung der Methode der kleinsten Quadrate habe ich den Wert berechnet, welchen in diesem Falle die Zerfallskonstante annehmen würde, und habe dafür, unter Zugrundelegung der Zeit in Tagen, den Wert:

$$\lambda = 9{,}4 \times 10^{-4}$$

gefunden, welcher, unter Zugrundelegung der Zeit in Sekunden, dem Werte

$$\lambda = 1{,}09 \times 10^{-8}$$

entsprechen würde.

Um eine Vorstellung von der Genauigkeit zu geben, welche ich bei diesen Messungen erreicht habe, habe ich die nachfolgende Tabelle III aufgestellt. In dieser sind neben den experimentell gefundenen Werten die nach der oben angegebenen Formel unter Benutzung des soeben mitgeteilten Wertes von λ berechneten aufgeführt. In dieser Tabelle habe ich der am 30. Juli beobachteten Aktivität den Wert 100 beigelegt. Die Kurve II der Figur 2 stellt den entsprechenden Vorgang der Aktivitätsabnahme (in logarithmischer Skala) dar.

Tabelle III.

Zeit in Tagen	J berechnet	J beobachtet
0	99,6	100,0
16	98,1	98,0
32	96,6	96,1
79	92,4	92,4
109	89,9	90,4
137	87,5	87,3
162	85,5	85,1
184	83,7	84,0
203	82,2	82,3
238	79,5	79,3

Aus diesen Ergebnissen ersieht man leicht, daß die charakteristische Zeit, welche erforderlich ist, damit die Hälfte der in einer bestimmten Radiothoriummenge vorhandenen Atome zerfalle, 737 Tage beträgt.

Erinnert man sich nun daran, daß die physikalische Bedeutung der Größe $1/\lambda$ nichts weiter ist als die mittlere Lebensdauer des Atoms radioaktiver Materie, so folgert man weiter, daß diese Lebensdauer für das Radiothorium 1064 Tage beträgt.

Das Radiothorium wäre darnach also der radioaktive Körper, bei welchem die für den Abfall der Aktivität auf die Hälfte charakteristische Zeit den höchsten Wert aufzuweisen hat. Polonium, oder Radium F, für welches die experimentelle Bestimmung dieser charakteristischen Zeit bislang den höchsten Wert ergeben hatte, besitzt nämlich für den Abfall der Aktivität auf die Hälfte eine Periode von 143 Tagen.[1])

Es mag sein, daß der Zahlenwert, den ich hier für die Zerfallskonstante des Radiothoriums angegeben habe, auf Grund späterer Versuche etwas abgeändert werden muß, indessen glaube ich nicht, daß der endgültige Wert sich von dem jetzt von mir angegebenen merklich entfernen wird, weil nämlich zwischen den experimentell gefundenen und den nach der bekannten Formel berechneten Werten, wie dies aus der Tabelle III hervorgeht, solch gute Übereinstimmung herrscht.

Ein weiteres Ergebnis der vorliegenden Untersuchung besteht darin, daß durch sie ein direkter und bündiger Beweis für die Tatsache erbracht worden ist, daß das Radiothorium wirklich ein Umwandlungsprodukt des Thoriums ist, da auf andere Weise die Konstanz der Aktivität der Salze dieses Körpers nicht zu erklären wäre. Zu diesem Schlusse ist übrigens kürzlich auch Boltwood auf anderem Wege gekommen[2]), während bekanntlich Ramsay und Hahn diese Hypothese bereits gelegentlich ihrer ersten Veröffentlichungen über das Radiothorium aufgestellt hatten. —

Es erübrigt noch, Aufklärung über die mögliche Ursache der verhältnismäßig schnelleren Aktivitätsabnahme zu geben, welche sich während der ersten anderthalb Monate des Aufenthaltes des Radiothoriums im Apparate gezeigt hat. Ich glaube, alle Fehlerquellen ausgeschaltet zu haben, und habe für die erwähnte Tatsache keine andere Erklärung finden können, als die Annahme, daß in dem von mir untersuchten Präparate außer dem Radiothorium noch eine andere schneller zerfallende radioaktive Substanz zugegen war. Diese Substanz mußte offenbar ein Zerfallsprodukt aus der Familie des Thors sein und vermutlich zwischen dem letztgenannten Körper und dem Radiothorium stehen, und zwar deshalb, weil die Untersuchung der aus den Ablagerungen von Echaillon gewonnenen Hydrate während der ersten sechs Wochen nach ihrer Darstellung ergeben hat, daß das Verhältnis zwischen der direkten Aktivität, gemessen durch die Emission von α-Strahlen, und ihrem Emanationsvermögen, merklich gleich ist dem, welches man am Thoriumhydrat im Zustande radioaktiven Gleichgewichts beobachtet. Das in Rede stehende hypothetische Produkt, welches sich mit dem Radiothorium zusammen in den Ablagerungen von Echaillon finden würde und aus diesem durch das Verfahren von Angelucci ganz oder teilweise ausgezogen werden würde, müßte allerdings auch im gewöhnlichen Thoriumhydrat vorkommen, denn wenn es sich dort nicht fände, so wäre die oben erwähnte Konstanz des Verhältnisses zwischen direkter Aktivität und Emanationsvermögen nicht zu erklären.

Es muß indessen bemerkt werden, daß es bei dem gegenwärtigen Stande der Frage durchaus verfrüht wäre, diese Deutung für etwas anderes ansehen zu wollen als für eine einfache Möglichkeit.

Es ist meine Absicht, diesen Punkt durch weitere Untersuchungen aufzuklären, und zwar beabsichtige ich, aus den Ablagerungen von Echaillon nach dem Verfahren von Angelucci ein Radiothoriumpräparat auszuziehen, und dann zu beobachten, in welcher Weise sich vom ersten Augenblick an seine Aktivität und sein Emanationsvermögen verändern. Derartige Untersuchungen werden zum mindesten den Nutzen haben, meine hier mitgeteilten Ergebnisse über den Wert der Zerfallskonstante des Radiothoriums zu bestätigen. Wenn sich dabei dann wiederum ein schneller Abfall analog dem oben beschriebenen zeigen würde, so würde es ein leichtes sein, sich mit Hilfe der von Bragg und Kleeman angegebenen Methode Gewißheit darüber zu verschaffen, ob ein derartiger Effekt tatsächlich von der Anwesenheit einer von den bisher bekannten verschiedenen radioaktiven Substanzen herrührt.

Rom, Physikalisches Institut der Universität, 25. März 1907.

(Aus dem Italienischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 1. April 1907.)

1) S. Curie, diese Zeitschr. 7, 146, 1906.
2) Diese Zeitschr. 7, 482, 1906.

Die Konstanz der Thermoelemente.

Von Walter P. White.

Elektrische Thermometer kommen mehr und mehr in Aufnahme, nicht nur zur Messung extremer Temperaturen und für andere besondere Untersuchungen, sondern auch, wo es sich darum handelt, für die Wärmemessung ein dem Quecksilberthermometer überlegenes Instrument zu haben. Von den elektrischen Thermometern hat man für Temperaturen unterhalb 1000^0 vorzugsweise das Widerstandsthermometer benutzt, wo es besonders auf Genauigkeit und große Empfindlichkeit ankam. Infolgedessen sind die Entwicklungsmöglichkeiten des Thermoelementes nach diesen Richtungen hin verhältnismäßig wenig ausgenutzt worden, während man ohne große Einbuße an Genauigkeit die großen Vorteile hat erreichen können, die es für besondere Gattungen von Untersuchungen oftmals bietet. Indessen hat bereits Palmer[1]) nachgewiesen, daß das Thermoelement zu einem Präzisionsinstrument werden kann, das den besten Thermometern anderer Gattungen vergleichbar ist, und es bietet keine großen Schwierigkeiten, auch in anderen Fällen ähnliche Ergebnisse zu erhalten.

Die Fehler des Thermoelementes rühren fast ausschließlich von einer einzigen Ursache her, der Inhomogenität. Durch diese entstehen leicht an irgendeiner Stelle längs des Drahtes parasitäre elektromotorische Kräfte, infolge derer sich die Angaben des Elementes bei jeder Temperaturschwankung längs des Drahtes verändern. Wo die Störung von einer Veränderung im Material der Drähte herrührt, kann man sie im allgemeinen durch sorgsame Handhabung des Elements vermeiden. Die Wirkung der Inhomogenität der ursprünglichen Materialien läßt sich gewöhnlich dadurch verringern, daß man eine geeignete Auswahl unter den Drähten trifft; oder man kann sie durch zweckmäßige spätere Behandlung der Drähte korrigieren. Die schädliche Wirkung einer dann etwa noch übrig bleibenden Inhomogenität kann man stets durch verschiedene Maßnahmen herabsetzen.

Der Einfluß von Inhomogenitäten läßt sich leicht durch eine Erweiterung der gewöhnlichen Formel für die elektromotorische Kraft homogener Thermoelemente ausdrücken. In irgendeinem metallischen Leitungskreise bedeute J die Berührungsstelle zwischen zwei Drahtteilen E und F, von denen jeder in sich selbst homogen sei, die sich aber voneinander hinsichtlich ihrer thermoelektrischen Kraft um einen Betrag ΔH unterscheiden mögen. Wir wollen annehmen, die Mittelpunkte von E und F seien auf dieselbe Temperatur Θ_0 abgekühlt, welche wir so niedrig annehmen können, wie wir wollen. Durch diese Abkühlung wird die thermoelektrische Kraft in dem Leitungskreise nicht beeinflußt werden, weil die Abkühlung innerhalb der homogenen Drahtteile stattfindet. Ist die Temperatur von J nun Θ_J, so wird zwischen E und F eine thermoelektrische Kraft von der Größe $(\Theta_J - \Theta_0)\,\Delta H$ herrschen.[1]) Einen ähnlichen Ausdruck erhalten wir für jeden anderen Punkt des Leitungskreises, an welchem eine Änderung von H auftritt. Die gesamte elektromotorische Kraft wird daher:

$$\Sigma(\Theta_J - \Theta_0)\,\Delta H \qquad (1)$$

werden. Da wir die Temperatur Θ_0 ganz beliebig annehmen können, so können wir sie auch gleich 0 setzen, und die Gleichung (1) geht dann über in:

$$E = \Sigma\,\Theta_J\,\Delta H. \qquad (2)$$

Im allgemeinen wird die Änderung des thermoelektromotorischen Koeffizienten längs der Leitungsbahn kontinuierlich verlaufen. E und F können dann als unendlich klein angesehen werden; das auf die Temperatur Θ abgekühlte Stück kann von zweiter Ordnung unendlich klein sein, denn die Länge des abgekühlten Stückes hat keinen Einfluß auf die thermoelektromotorische Kraft, und Gleichung (2) geht dann über in:

$$E = \int \Theta\, dH. \qquad (3)$$

Die Integration ist hier über den ganzen Leitungskreis zu erstrecken. dH ist natürlich seinerseits eine Funktion von Θ.

Wie groß in irgendeinem gegebenen Falle der durch Inhomogenität hervorgerufene Fehler sein wird, läßt sich gemäß Formel (3) leicht mit Hilfe einer graphischen Methode ermitteln. Wir wollen diese Methode im folgenden an dem Beispiel eines verunreinigten Platinthermoelements in einem elektrischen Ofen erläutern[2]) (siehe Fig. 1). Die obere Kurve LMN gibt den beobachteten Temperaturgradienten wieder; die nächste Kurve PQR stellt die angenäherte thermoelektrische Kraft längs des Platindrahtes des Thermoelementes dar, wie sie ebenfalls durch Messung tatsächlich erhalten wurde. Der Draht war, wie die Kurve schon deutlich zeigt, in der Nähe der heißen Lötstelle erheblich verändert. OK ist die thermoelektrische Kraft des Platin-Rhodium-Drahtes, welcher den anderen Zweig dieses Elementes bildete. OK ist demnach die thermoelektrische Kraft, welche an der Löt-

1) A. De Forest Palmer, Phys. Rev. **21**, 65, 1905.

1) In der hier angewandten Bedeutung ist H genau genommen die mittlere elektromotorische Kraft, eine Funktion des Temperaturintervalls.

2) Der Ofen war von der Form, welche von A. L. Day und E. T. Allen beschrieben worden ist. Siehe: A. L. Day and E. T. Allen, Phys. Rev. **19**, 184, 1904; Carnegie Institution Publication No. **31**, 25, 1905.

stelle vorhanden gewesen sein würde, falls keine Verunreinigung vorgelegen hätte. Um nun das Produkt ΘdH graphisch darzustellen, wählt man am besten Θ und H als Koordinaten, das heißt, man trägt am besten die thermoelektrische Kraft als Funktion der Temperatur, und nicht als solche der Länge auf. Die erforderliche Koordinatenumwandlung wird auf folgende Weise bewerkstelligt: Man zieht die Linie OB, wo B gleich der Ordinate der höchsten Temperatur in dem Diagramm ist. Man projiziert die Temperaturkurve horizontal auf diese Linie, so daß die Projektionen der Kurvenpunkte L, M, N in L', M' N' fallen. Die Abszissen von L', M', N' sind nunmehr ihren Ordinaten proportional, denn die Punkte liegen ja auf einer durch den Anfangspunkt gehenden Geraden; diese Abszissen sind daher proportional den Temperaturen. Die Kurve der thermoelektrischen Kraft wird dann horizontal verschoben, so daß alle Abszissen um den gleichen Betrag verändert werden wie bei der Verschiebung der anderen Kurve L, M, N. Lagen beispielsweise P, Q, R ursprünglich unter L, M, N, so werden sie nun nach P', Q', R' unter L', M', N' verschoben. Praktisch ist die Ausführung dieser Verschiebung sehr leicht: man macht einfach mit Hilfe eines Zirkel PP' gleich LL', QQ' gleich MM' usw. Da die Abszissen der Kurve P', Q', R' dieselben sind wie die der Kurve L', M', N', so sind sie gleichfalls den Temperaturen proportional. Es sind also die Abszissen der Kurve P' Q' R' der Temperatur und ihre Ordinaten der thermoelektrischen Kraft proportional. Die Fläche $OADK$ stellt die thermoelektromotorische Kraft dar, welche ein Thermoelement aus homogenen Drähten liefern würde, dessen Lötstelle sich auf der Temperatur OK befände. Die tatsächliche elektromotorische Kraft wird durch die Fläche $OP'Q'R'DK$ dargestellt, und die Erniedrigung der elektromotorischen Kraft infolge der Verunreinigung des Drahtes durch das annähernd dreieckige Flächenstück P' $Q'R'A$, welches in der Fig. 1 schraffiert ist.

In dem besonderen hier dargestellten Falle betrug die tatsächliche thermoelektrische Kraft an der Berührungsstelle ungefähr zwei Drittel der normalen, doch waren die Angaben des Thermoelementes um weniger als fünf vom Hundert kleiner. Der Grund hierfür liegt natürlich darin, daß die Verunreinigungen hauptsächlich in dem Gebiete gleichförmiger Temperatur liegen, so daß die höchste Hitze des Ofens sich bis zu einem Punkte erstreckte, wo die Differenz der thermoelektrischen Kraft zwischen entsprechenden Punkten der beiden Drähte viel größer war als an der Lötstelle. Andererseits hat eine kleine Menge von Verunreinigungen, die sich weit von der Lötstelle

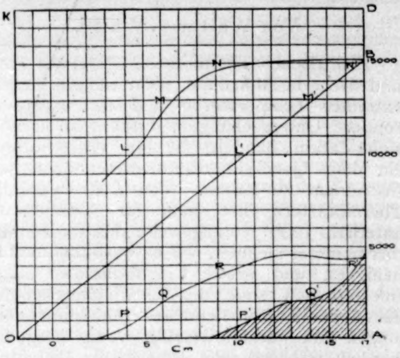


Fig. 1.

Graphische Methode zur Ermittelung der EMK. eines inhomogenen Elementes, angewandt auf ein Platin-Thermoelement in einem Widerstandsofen. Die obere Kurve gibt die Ofentemperatur in Mikrovolt (10 Mikrovolt = 1° angenähert), bezogen auf die Tiefe im Ofen als Abszisse; die mittlere Kurve gibt die thermoelektrische Kraft des Drahtes in willkürlichen Ordinaten, bezogen auf dieselbe Abszisse; die untere Kurve gibt dieselbe thermoelektrische Kraft, bezogen auf die Temperatur als Abszisse. Die Gesamtfläche stellt die normale EMK. dar, die schraffierte Fläche den Fehler.

erstreckt, offenbar einen verhältnismäßig großen Einfluß auf die Angaben des Thermoelementes, ein Punkt von großer Wichtigkeit bei Arbeiten mit Platin-Thermoelementen bei hohen Temperaturen.

Die Angaben eines inhomogenen Thermoelementes sind eine Funktion sämtlicher Temperaturen längs seiner ganzen Ausdehnung. In vielen Fällen, in denen von Veränderungen an Thermoelementen berichtet worden ist, rührte der beobachtete Effekt wahrscheinlich von Änderungen in der Temperaturverteilung längs des in Wirklichkeit unveränderten Elementes her.

Da die Fehler von Thermoelementen von den Zwischentemperaturen abhängen, so kann man die Konstanz der Thermoelemente dadurch erhöhen, daß man die Konstanz der Temperaturverteilung zwischen den Lötstellen erhöht.[1]) Dies ist einer der Wege, auf denen man den Einfluß einer unvermeidlichen Inhomogenität verringern kann. Natürlich muß dann das Element für die besondere Temperaturverteilung geeicht werden, bei welcher es Verwendung finden soll.[2])

Andererseits liefert das Verhalten eines

1) Holborn und Day, Ann. d. Phys. (4) **2**, 538, 1900; Sill. Journ. **10**, 197, 1900.

2) Die Verschlechterung verunreinigter Thermoelemente wird häufig in Graden angegeben. Jede derartige Angabe ist selbstverständlich wertlos, wenn nichts über die Bedingungen mitgeteilt oder zu ersehen ist, unter denen das Element werwendet werden soll.

Elementes, welches bei einem konstanten Temperaturgradienten verwendet worden ist, kein Kriterium für die Güte dieses Elementes unter weniger günstigen Bedingungen.

Man bezeichnet die von Inhomogenitäten herrührenden Fehler der Thermoelemente zuweilen, aber ungenau, als auf „Thomsonströmen" beruhend. Das kommt ohne Zweifel daher, daß diese Fehler der Mitte und nicht den Enden des Drahtes zukommen. Der Thomsoneffekt hängt jedoch keineswegs von der Heterogenität des Drahtes ab, während die Fehler, von denen hier die Rede gewesen ist, unmittelbar auf diese zurückzuführen sind. Für die meisten Zwecke empfiehlt es sich allerdings, sich ein inhomogenes Thermoelement als aus einer Anzahl kurzer, schwacher, hintereinander geschalteter Elemente zusammengesetzt vorzustellen.

Thermoelektrische Prüfung von Drähten.

Die befriedigendste Methode zur Verbesserung von Thermoelementen besteht offenbar in der möglichst weitgehenden Beseitigung der Inhomogenitäten. Dies war der Hauptgegenstand der folgenden Untersuchungen. Dabei war es von Wichtigkeit, die thermoelektrische Kraft von Drähten genau zu bestimmen, um entweder ihre Eigenschaften und ihr Verhalten zu untersuchen, oder die Auswahl und die Anordnung der Materialien zu bestimmen, aus denen die Thermoelemente hergestellt werden. Ich stellte deshalb mehrere Arten von Apparaten zur Drahtuntersuchung her.

Die thermoelektrischen Eigenschaften von Drähten sind gewöhnlich in der Weise untersucht worden, daß man irgendwelche Wärmequelle, — etwa eine Bunsenflamme oder auch ein Stück Eis — an ihnen entlang bewegt hat.[1]) Diese Methode hat den Vorzug der Einfachheit und zeigt gewöhnlich das Vorhandensein von Inhomogenitäten mit hinreichender Sicherheit an. Sie schien jedoch für die quantitative Untersuchung, über die ich hier berichte, aus folgendem Grunde schlecht geeignet: In einem Thermoelement, wie solches für gewöhnlich gebraucht wird, wird die elektromotorische Kraft durch irgendwelche Teile des Leitungskreises, die sich auf gleichförmiger Temperatur befinden, nicht beeinflußt; sie hängt vielmehr ab von der Differenz der thermoelektrischen Kraft zweier Drähte, von denen jeder von einem heißen zu einem kalten Gebiete verläuft. Wenn ein einzelner Draht an einer einzigen Stelle erwärmt wird, so sind gleichfalls die von den warmen nach den kalten Stellen an den Grenzen des erwärmten Bezirkes verlaufenden Drahtteile die, welche zu der entstehenden elektromotorischen Kraft beitragen, und es bildet daher diese elektromotorische Kraft ein Maß für die Differenz der thermoelektrischen Kraft dieser beiden Drahtteile, längs derer sich die Temperaturgefälle erstrecken. Wenn nun die Erwärmung mittels einer Bunsenflamme erfolgt, so liegen die beiden Gefälle sehr nahe beieinander. Um die Differenz zwischen zwei entfernten Stücken des Drahtes zu messen, müssen wir viele solche Messungen für kurze Strecken miteinander vereinigen. Nun ist der Fehler bei jeder dieser Messungen gewöhnlich groß gegenüber der ganzen Änderung in dem Drahte, und infolgedessen kann das Ergebnis, welches man durch Vereinigung einer Reihe von Beobachtungen erhält, leicht um mehr als den ganzen Betrag des richtigen Wertes fehlerhaft sein. Nun sind es aber gerade die Differenzen zwischen entfernten Punkten des Drahtes, welche auf die Angaben des Elementes den größten Einfluß haben.

Ich habe deshalb an Stelle der allgemein gebräuchlichen Methode zwei andere angewendet. Die erste von ihnen wird charakterisiert durch die Verwendung einer oder zweier Drahtsonden aus demselben Material, deren eine den zu untersuchenden Draht irgendwo in dem erwärmten Stücke berührt. Wird nun der zu untersuchende Draht entlang gezogen, so gelangen seine Strecken nacheinander mit einem feststehenden Stücke des Sonderdrahtes zur Vergleichung. Ich habe eine Anzahl von Apparaten zur Drahtprüfung hergestellt, in denen dieses Prinzip verwirklicht wird, und dabei gewöhnlich Dampf als Wärmequelle benutzt. Diese Apparate erwiesen sich bei den ersten Untersuchungen, die an Platindrähten ausgeführt wurden, als zweckdienlich, doch waren alle Versuche, mit ihnen ein höheres Maß von Genauigkeit zu erreichen, infolge von Fehlerquellen vergeblich, welche lange Zeit unaufgeklärt blieben. Endlich entdeckte ich, daß ihnen folgende Ursache zugrunde lag: Wenn man zwei Drähte, die an die Klemmen eines Galvanometers angeschlossen sind, leicht zur Berührung bringt und den einen dieser Drähte nahe der Berührungsstelle erwärmt, so beobachtet man eine verhältnismäßig große thermoelektromotorische Kraft (einige Hundert Mikrovolt), welche ihren Sinn umkehrt, wenn man den anderen Draht erwärmt. Wenn man die Drähte eng aufeinander preßt, so bleibt der Effekt bestehen, indessen mit stark verminderter Intensität. Der Richtungswechsel zeigt, daß wir es hier an dem Berührungspunkt der beiden Drähte nicht mit einer einzigen Berührungsstelle zwischen ihnen zu tun haben, sondern mit einer heißen und einer kalten Be-

1) Edwin H. Hall, L. L. Campbell and S. B. Serviss, Proc. Amer. Acad. **41**, 559, 1906.

rührungsstelle. Das heißt, die Drähte verhalten sich so, als ob die äußere Oberflächenschicht eine thermoelektrische Spannung besäße, welche von der des Drahtkörpers verschieden wäre und diese großen thermoelektrischen Wirkungen infolge des verhältnismäßig großen Temperaturgefälles an der Kontaktstelle liefere. Dieses Gefälle nimmt ab, wenn die Drähte durch Druck in engeren mechanischen Kontakt miteinander gebracht werden. Eine derartige Erscheinung konnte man beim Kupfer und anderen oxydierbaren Metallen erwarten, wir haben sie aber auch an reinstem, frisch gesäubertem Platin beobachtet.[1]) Für genaue Untersuchungen kann man sich also nicht auf Apparate zur Drahtprüfung mit Kontaktstellen in der Nähe des Temperaturgefälles verlassen. Ich habe deshalb ihre Verwendung aufgegeben.

Die späteren Untersuchungen an Platin-Thermoelementen und fast alle an Konstantan-Thermoelementen habe ich deshalb nach der zweiten Methode ausgeführt, deren Prinzip in Fig. 2 dargestellt ist.

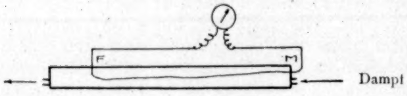


Fig. 2.

Drahtprüfungsapparat in Form einer flachen Rinne, angewandt auf isolierte Drähte. Die thermoelektrischen Spannungen je zweier Teile *F* und *M* des Drahtes können unmittelbar miteinander verglichen werden, und zwar fast ohne den Draht zu biegen. Während der Untersuchung ist der Draht von einem Polster bedeckt, oder er kann zwischen zwei gleichartigen „Rinnen" eingeschlossen werden.

E ist eine Hülle, welche durch Dampf auf konstanter Temperatur erhalten wird, und durch welche der Draht in solcher Weise läuft, daß zwei beliebige Teile des Drahtes gleichzeitig dem Temperaturgefälle am Rande der Hülle ausgesetzt und somit unmittelbar miteinander verglichen werden können. Wenn man einen Punkt *F* des Drahtes immer an der Kante beläßt, so kann man ihn der Reihe nach mit allen übrigen Punkten vergleichen. Die einzigen wesentlichen Bedingungen sind, daß die Temperatur der Hülle konstant und die Länge des Drahtes in der Hülle zu verändern sein muß. Es ist beispielsweise nicht angängig, den Draht durch ein gerades Rohr laufen zu lassen, denn dadurch würde es nötig, eine konstante Drahtlänge zu erwärmen. Wenn aber der Draht hinlänglich biegsam ist, kann er im Innern einer Röhre mehrfach gebogen werden, wenn *F* und *M* nahe beieinander am gleichen Ende liegen. Eine allgemein anwendbare Ausführungsform des Apparates ist in Fig. 2 dargestellt. Sie besteht einfach aus einem langen metallischen Kasten, der auf einer Seite flach ist. Dieser Kasten wird durch Dampf erhitzt. An der flachen Seite liegt der Draht an und wird mit einem dicken Tuchpolster bedeckt. Die Temperatur unter einem solchen Polster ist gleichförmiger als die im Innern eines 14 mm weiten Rohres mit Dampfmantel beobachtete, und die Verwendbarkeit der Methode ist offensichtlich. Diese besondere Apparatform wurde nicht tatsächlich ausgeführt, denn die dünnen Drähte, welche ich untersucht habe, konnten leicht in bereits vorhandenen Röhren gehandhabt werden; ich habe aber die Konstanz der Temperatur unter einem Polster mit Hilfe einer durch Dampf erwärmten glasierten rinnenförmigen Hülle sorgfältig gemessen. Eine derartige „Rinne" oder eine „Flasche", wie sie fast augenblicklich aufgestellt werden kann, bietet einen guten Ersatz für den langen Metallbehälter, wenn der zu untersuchende Draht kurz ist.

Für die Prüfung von Platin-Thermoelementen sind offenbar höhere Temperaturen wünschenswert, indessen darf man bei derartigen empfindlichen Versuchen den Draht nicht ohne Gefahr ungeschützt gewöhnlichen Bunsenflammen aussetzen. Wenn die Flamme an dem Platin spielt, so erzeugt sie zuweilen vorübergehende Änderungen in dessen thermoelektrischer Kraft, deren Größenordnung ein Tausendstel der gesamten thermoelektrischen Kraft erreichen kann. Diese Änderungen scheinen nicht dauernd zu sein; sie können in einem oder dem andern Sinne verlaufen, oder auch gänzlich fehlen. Um die hohe Temperatur zu gewährleisten und zugleich die Elemente vor der Flamme zu schützen, wird eine glasierte Porzellanröhre benutzt, welche durch eine Reihe von Fischschwanzbrennern erhitzt wird. Die Länge des erhitzten Stückes läßt sich für die meisten Zwecke in genügendem Maße verändern. Wenn kurze Enden Platindraht zu untersuchen sind, so werden sie vor der Untersuchung an längere Stücke von derselben Probe angeschmolzen.

Ich habe zwei Typen von Thermoelementen untersucht, eine aus Platin und Rhodium, die andere aus Konstantan und Kupfer, beide mit dem Ergebnis einer beträchtlichen Verbesserung ihrer Genauigkeit.

I. Platin-Rhodium-Thermoelemente.

Bei der Temperatur von 1000^0 fängt die Genauigkeit des Widerstandsthermometers aus

1) Hieraus folgt, daß die zufällig auftretenden thermoelektromotorischen Kräfte, wie sie bei allen empfindlichen elektrischen Messungen beobachtet werden, oftmals sowohl von dem Charakter der Kontaktstellen wie von Verschiedenheiten in den Metallen herrühren können.

Platin an nachzulassen. Von dieser Temperatur an bis hinauf zu 1600° ist daher das Thermoelement das einzige brauchbare Pyrometer, über welches wir verfügen. Thermoelemente, welche für Untersuchungen bei hohen Temperaturen konstruiert sind, sind uns heutzutage ziemlich geläufig. Gewöhnlich bestehen sie aus einem Drahte von 0,6 mm starkem, sehr reinem Platin, welcher an einen Draht aus einer Legierung von Platin mit (10 v. H.) Rhodium oder Iridium angeschmolzen ist. Iridiumhaltige Thermoelemente sind bei tieferen Temperaturen empfindlicher. Ihre Eichkurve verläuft nahezu geradlinig. Bei höheren Temperaturen sind die rhodiumhaltigen Thermoelemente nahezu ebenso empfindlich und viel konstanter. Ich habe nur letztere Gattung untersucht. In Verbindung mit einem Voltmeter bilden diese Thermoelemente ein bequemes und genaues Pyrometer mit direkter Ablesung für einen weiten Bereich. Bei Ablesung an einem Potentiometer sind sie noch weit größerer Genauigkeit fähig. Ich habe ein paar solcher Elemente bis zu 1000° sorgfältig untersucht, und es hat sich niemals eine Abweichung von mehr als einem halben Mikrovolt, entsprechend ungefähr $^1/_{20}{}^0$ bei höheren Temperaturen, gezeigt; und selbst die Elemente, welche Verunreinigungen enthalten, liefern in der Regel bei höheren Temperaturen Angaben, die bis auf ein Drittel Grad zuverlässig sind.

Die hauptsächliche Aufgabe, welche unsere Thermoelemente boten, war die ziemlich ungewöhnliche Aufgabe, eine schnelle und beständige Veränderung der Drähte während des Gebrauches zu verhindern.

Es ist längst bekannt, daß die Angaben von Platin-Thermoelementen und Widerstandsthermometern bei höheren Temperaturen durch Verunreinigungen leicht verändert werden. Soweit man dies bis vor kurzem beobachtet hat, trat die Störung immer in einer reduzierenden Atmosphäre auf. Holborn und Wien[1]) fanden, daß Wasserstoff an und für sich keinen Einfluß hatte, daß er aber bei Anwesenheit von Silikaten Kieselsäure frei machte, welche nun ihrerseits das Platin angriff. Reduzierende Gase, welche Kohlenstoff enthalten, sollten gleichfalls den Thermoelementen schädlich sein, doch bin ich nicht imstande gewesen, diese Ansicht durch das Experiment genügend bestätigen zu können. Holborn und Day[2]) haben dann gefunden, daß Öfen, die aus frischem oder unvollkommen gebranntem Ton hergestellt waren, zu Störungen Anlaß gaben, welche sie den im Ton enthaltenen organischen Stoffen zuschrieben. Die verunreinigten Drähte wurden gewöhnlich

1) Holborn und Wien, Wied. Ann. **56**, 373 und 379, 1895.
2) Holborn und Day, a. a. O.

durch Glühen bei hohen Temperaturen an der Luft wiederhergestellt, doch war es häufig notwendig, Teile des Elements wegen solcher Verunreinigungen abzuschneiden, welche sich auf diesem Wege nicht vertreiben ließen. Die Gefahr der Verunreinigung in einer oxydierenden Atmosphäre scheint man bisher als zu vernachlässigen angesehen zu haben.

Bei Beginn der einschlägigen Arbeiten im hiesigen Institute wurden die von Holborn und Day an der Reichsanstalt benutzten Methoden mit einigen Verbesserungen angenommen, durch welche sie für höhere Temperaturen anwendbar gemacht werden sollten.[1]) Die Spulen aus Platin oder Nickel wurden durch solche aus einer Platin-Iridium-Legierung ersetzt, und an Stelle des Tones im Körper der Öfen trat ein neues Isoliermaterial, welches hauptsächlich aus Magnesia bestand. Es machte sich bald eine schnelle Verschlechterung der Thermoelemente bei den höheren Temperaturen bemerkbar, deren Größe völlig unerwartet war und eine Zeitlang allen Erklärungsversuchen Trotz bot, da besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen worden waren, um die Gegenwart reduzierender Stoffe in den Öfen zu vermeiden. Die Möglichkeiten einer Verunreinigung durch Dissoziation, durch elektrolytische Wirkung, durch organischen oder eisenhaltigen Staub (wie solcher im Laboratorium reichlich vorhanden war), oder durch die Verflüchtigung von Iridium aus den Heizspulen des Ofens, wurden der Reihe nach erwogen, aber keine dieser Deutungen schien alle Erscheinungen erklären zu können, und die weiteren Vorsichtsmaßregeln, auf welche wir verfielen, wie Reinigung und Ventilierung der Porzellanröhren, welche die Thermoelemente umgaben, waren für die Beseitigung der Störungen wirkungslos.

Die Untersuchungen mit dem Ofen wurden deshalb eine Zeitlang mit einer vorläufigen Anordnung angestellt. Die Versuchselemente wurden in ihrem verunreinigten Zustande benutzt, aber häufig mit Normalien verglichen, welche nur fünf oder zehn Minuten lang täglich im Ofen blieben und daher ihre Werte sehr gut bewahrten. Der einfachste Weg, die beiden Thermoelemente miteinander zu vergleichen, ist natürlich der, bei beiden Ablesungen zu machen, wenn sie sich auf derselben Temperatur befinden. In einem elektrischen Ofen sind die Temperaturgefälle so steil, daß die einzige befriedigende Methode, zwei Lötstellen auf dieselbe Temperatur zu bringen, darin besteht, daß man beide zusammen in eine der Porzellanröhren hineinschiebt, welche zum Schutze von Thermoelementen in Heizöfen gemacht worden sind. Das ist ausführbar, wenn

1) Day und Allen, a. a. O.

jedes Element nur eine Isolierkapiliare hat und der andere Draht frei bleibt. Wenn man Sorge trägt, die freien Drähte auf entgegengesetzten Seiten der Porzellanröhre zu halten, so kann man die Elemente ohne zu pressen einschieben, und zugleich wird durch die Kapillarröhren verhindert, daß die freien Drähte miteinander in Berührung kommen. Ich habe bei mehreren Hundert Vergleichsmessungen keinen solchen Kontakt beobachtet. Die Angaben der in dieser Weise angeordneten Thermoelemente werden abwechselnd abgelesen, und zwar so schnell nacheinander, wie das Galvanometer dies zuläßt. Eine Änderung der Temperatur im Ofen kann leicht berücksichtigt werden. Man kann die Vergleichung auch in der Weise anstellen, daß man die Elemente eines nach dem andern in denselben Porzellanmantel einführt, doch ist dieses Verfahren nicht so gut, weil fünf Minuten erforderlich sind, damit sich nach der Einführung eines kalten Elementes in den Mantel das Temperaturgleichgewicht wieder herstellt. Der Ofen muß dann also zuvor auf konstante Temperatur eingestellt werden, was einige Zeit erfordert, und selbst dann sind die Ergebnisse nicht sehr zuverlässig. Gleichzeitige Ablesungen an zwei Elementen in getrennten Röhren sind bei hohen Temperaturen gleichfalls unzuverlässig, da die Temperaturgleichheit nicht gewährleistet werden kann. In einem Ofen von 1400^0 habe ich Unterschiede von 2^0 zwischen ähnlichen Röhren beobachtet, die symmetrisch und so nahe beieinander angeordnet waren, daß sie auf dem größten Teil ihrer Länge miteinander in Berührung waren. Vergleicht man zwei Elemente in zwei solchen Röhren, vertauscht sie dann miteinander und vergleicht sie darauf von neuem, so kann man den Temperaturunterschied zwischen den Röhren ausschalten und ausgezeichnete Ergebnisse erhalten. Indessen müssen die Verhältnisse derartig sein, daß die Temperaturdifferenz konstant bleibt.

Die Vergleichung von Thermoelementen ist für die Untersuchungen bei hohen Temperaturen von größtem Werte gewesen. Sie kann als Ersatz oder Kontrolle für den langwierigen Prozeß der Eichung mittels der Schmelzpunkte von Metallen dienen; sie bietet eine wertvolle Kontrolle für die weitgehende Extrapolation, welche oberhalb 1000^0 erforderlich wird, und gibt uns die Überzeugung, daß Ergebnisse, die bei diesen hohen Temperaturen mit verschiedenen Elementen gewonnen worden sind, untereinander vergleichbar sind; schließlich dient sie dazu, die ersten Anzeichen einer Verschlechterung anzugeben. Wendet man die Vergleichung auf Elemente an, die stark verunreinigt sind, so hat sie indessen einen Nachteil, der im Lichte der voraufgegangenen Erörterungen (siehe oben Seite 326) offensichtlich ist, weil ja die Angaben der verunreinigten Elemente eine Funktion der längs der verunreinigten Drahtstücke herrschenden Temperaturen sind und sich demgemäß mit den im Ofen herrschenden Verhältnissen ändern. Bei den Untersuchungen, welche wir einige Monate lang mit verunreinigten Elementen durchzuführen gezwungen waren, wurde diese Schwierigkeit dadurch möglichst verringert, daß die Elemente unmittelbar nach Ausführung der Temperaturablesung und in derselben Röhre korrigiert wurden, so daß der Temperaturgradient längs des Elementes möglichst nahezu bei beiden Operationen derselbe sein dürfte. Die verunreinigten Enden der zur Untersuchung dienenden Elemente wurden auch abgeschnitten, sobald sie um 3 oder 4^0 gesunken waren. Mit Hilfe dieser Vorsichtsmaßregeln konnte in günstigen Fällen eine Übereinstimmung bis auf $0{,}3^0$ bei 1400^0 erreicht werden. Oft war jedoch die Unsicherheit ziemlich groß, wodurch die fortgesetzten Vergleichungen recht mühselig wurden. Endlich sahen wir uns zu wirksamen Schritten zu vollständiger Beseitigung der Verunreinigungen getrieben.

Der systematische Angriff auf das Problem begann mit einem Versuch, mehr über den tatsächlichen Zustand der verunreinigten Elemente zu erfahren. Diese Untersuchung wurde nach physikalischen Methoden begonnen, und zwar lieferte die thermoelektromotorische Kraft des Drahtes ein geeignetes und empfindliches Mittel zur Untersuchung. Es wurden mehrere der oben beschriebenen Apparate zur Prüfung der Drähte benutzt und damit die verunreinigten Elemente, von Zentimeter zu Zentimeter, untersucht. Schon die Arbeit des ersten Tages lieferte wichtige Ergebnisse und führte zu manchen Überraschungen, wobei Schlußfolgerungen, die wir aus den Versuchen anderer Forscher und aus unseren eigenen gelegentlichen Beobachtungen gezogen haben, sich größtenteils als irrig herausstellten.

Zunächst ergab es sich, daß der Prozeß des Ausglühens der Elemente zu dem Zwecke, sie von Verunreinigungen zu befreien, praktisch nutzlos ist, denn er blieb fast ohne Wirkung auf die Verunreinigungen, um die es sich hier handelte. Dieses von der Reichsanstalt her übernommene Verfahren war zwar nicht als befriedigend erachtet worden, doch hatte man alle etwa aufgetretenen Mißerfolge auf unvollkommene Erhitzung zurückgeführt.

Zum Zweiten erwies sich die von der Verunreinigung der Platindrähte herrührende thermoelektrische Spannung als vielfach größer wie angenommen worden war. In unmittelbarster Nachbarschaft der Verbindungsstellen betrug

sie zuweilen die Hälfte der in der Rhodiumlegierung des anderen Drahtes auftretenden. Der Betrag der Änderung war früher auf Grund der Änderung in den Angaben des ganzen Elementes im Ofen geschätzt worden, und infolgedessen war die Schätzung, wie aus der Diskussion der Fig. 1 hervorgeht, zu hoch ausgefallen.

Drittens machten wir eine ähnliche Entdeckung hinsichtlich der Drähte aus Rhodiumlegierungen. Über diesen Punkt scheint noch keinerlei Veröffentlichung vorzuliegen. Die Verunreinigung dieser Drähte ist beträchtlich geringer als die des reinen Platins und ist aus diesem Grunde vermutlich übersehen worden. Man ist allgemein der Ansicht gewesen, daß das Material der Verunreinigung eine Art selektiver Absorption erfährt, durch welche nur das Platin angegriffen würde. Die Untersuchungen zeigten indessen, daß die Rhodiumdrähte an thermoelektrischer Kraft im Durchschnitt um etwa ein Fünftel soviel zunahmen wie die Platindrähte. Dieses Ergebnis war von ganz besonderer Bedeutung. Es war angenommen worden, daß die Verunreinigungen nur auf Spuren von fremden Stoffen zurückzuführen seien, deren Winzigkeit die Aufgabe, sie zu entdecken und dadurch auszuschließen, außerordentlich schwierig erscheinen lasse. Die Menge der Verunreinigung, welche die Rhodiumdrähte aufnahmen, war indessen offenbar der Menge vergleichbar, die ursprünglich als Legierung (10 v. H.) in ihnen enthalten war. Die verunreinigenden Stoffe waren also in meßbaren Mengen vorhanden, und die Aussichten für ihre Identifizierung und demzufolge auch für ihre Ausschließung erschienen entschieden ermutigend.

Für diese Aufgabe leisteten wiederum die Drahtprüfapparate unschätzbare Dienste. Sie waren imstande, eine so geringe Menge von Verunreinigungen nachzuweisen, wie solches durch chemische Analyse nicht mehr zu erreichen ist, und sie ließen sich noch für Drähte von weniger als 2 cm Länge anwenden. Dadurch, daß kurze Drähte aus reinem Platin nacheinander verschiedenen Verunreinigungsquellen ausgesetzt wurden, konnte schnell und mit geringen Kosten Aufklärung erhalten werden. Wenn wir in unseren Öfen reinen Platindraht auf 1400^0 erhitzten, so trat regelmäßig und mit Sicherheit eine Verunreinigung ein. Nach einstündigem Verharren auf dieser Temperatur betrug die resultierende thermoelektromotorische Kraft (bei 100^0 gemessen) ungefähr 4 v. H. von der des Drahtes mit 10 v. H. Rhodiumgehalt. Ein Drittel Prozent konnte mit Leichtigkeit nachgewiesen werden. Die Möglichkeit, die Gegenwart einer Verunreinigungsquelle von der Art der in unseren Öfen vorhandenen nachzuweisen, diese Möglichkeit stand daher außer Frage.

1. Die ersten untersuchten Materialien, welche möglicherweise verunreinigend wirken konnten, waren kohlenstoffhaltige reduzierende Gase. Ich erhitzte Drähte, unmittelbar in der Gebläseflamme und auf elektrischem Wege in Leuchtgas und in Kohlenoxyd, auf verschiedene Temperaturen bis hinauf zum Schmelzpunkte des Platins, konnte indessen nicht die geringste Verunreinigung finden.[1]) In diesem speziellen Punkte versagen unsere Ergebnisse die Bestätigung der von Holborn und Wien gemachten Beobachtung, wonach die verunreinigende Wirkung des Wasserstoffs auf der Entbindung von Kieselsäure beruhen soll, Kohlenstoff allein aber Thermoelemente verunreinigen kann.[2]) Kohlenstoff wirkt wie Wasserstoff anscheinend als reduzierendes Agens und ist nur bei Gegenwart anderer Materialien schädlich, welche bei der Reduktion verunreinigende Produkte liefern.

2. Danach wurde ein reiner Platindraht ohne das übliche Schutzröhrchen aus Porzellan in einen Ofen eingehängt. Es trat eine Verunreinigung vom gewöhnlichen Betrage auf. Die Ergebnisse der Versuche mit Gas hatten gezeigt, daß die Verunreinigungen aus den Materialien des Ofens kamen. Dieser Versuch zeigte weiter, daß sie den Draht in Gestalt von Dämpfen erreichten. Unter den flüchtigen Materialien in den Öfen erregte sofort das Iridium (aus den Heizspiralen) unsern Argwohn. Wir wußten, daß unsere Öfen in heißem Zustande von Iridiumdampf erfüllt waren, welcher sich als schwarzer Niederschlag an den kälteren Teilen des Ofens in Mengen kondensierte, welche für einen chemischen Nachweis ausreichend waren.

3. Dank dem freundlichen Entgegenkommen des Herrn George B. Hollister von den Corning Glass Works, Corning, N. Y., waren wir in der Lage, weiteres Licht über diesen Punkt zu verbreiten. Herr Hollister war so freundlich, uns ein Thermoelement zu leihen, welches vier Monate hindurch ununterbrochen bei 1400^0 in einem ausschließlich durch Gas geheizten Gasschmelzofen in Gebrauch gewesen war. Wenn Iridium wirklich die Ursache der Verunreinigung war, so durften wir erwarten, daß dieses Element unverändert geblieben war. Es zeigte Verunreinigungen, die allerdings in Anbetracht der Länge der Zeit, während welcher es in Gebrauch gewesen war, verhält-

1) Die kleinen und veränderlichen Einflüsse, welche eine offene Bunsenflamme auf Platin ausübt (siehe Seite 329), sind zu klein, um mit den hier verwendeten Methoden noch nachgewiesen werden zu können, und sind auch in diesem Zusammenhange ohne Bedeutung. (23. Februar 1907.)

2) Holborn und Wien, a. a. O.

nismäßig gering waren. Eine auffallende Eigentümlichkeit zeigte indessen der Rhodiumdraht, dessen thermoelektrische Spannung überhaupt nicht erhöht war. Die Verunreinigung dieses Elements rührte deshalb augenscheinlich von einer anderen Ursache her als die unserer eigenen. Weiterhin legte das Fehlen einer Verunreinigung an dem Rhodiumdraht die Vermutung nahe, daß wahrscheinlich dieser Draht selbst das einzige Verunreinigungsmaterial lieferte, dem der Platindraht hatte ausgesetzt sein können. Die Eigenschaften der beiden Metalle sind derartig, daß wenn Iridiumdampf die Fähigkeit besitzt, in einer oxydierenden Atmosphäre mit Platin eine Legierung zu bilden, man naturgemäß erwarten sollte, daß Rhodium eine ähnliche und geringere Wirkung hat. Daher wurden wir durch das Verhalten dieses Elementes, trotz des verunreinigten Platindrahtes, in der Ansicht bestärkt, daß Iridium die Verunreinigung in unseren eigenen Thermoelementen bildete. Seither sind durch chemische Analyse in dem Platindraht des Elements aus Corning $^3/_4$ Proz. Rhodium gefunden worden; dieses Ergebnis wurde aber erst einige Zeit später gewonnen.

4. Naturgemäß folgte nun zunächst eine direkte Untersuchung über die Einwirkung von Iridium. Zu diesem Zwecke mußte zunächst der Platindraht bei Abwesenheit von Iridium erhitzt werden. Alle unsere Öfen enthielten dieses Metall, wir fanden aber ein Mittel, seinen Dampf auszuschließen, in der Verwendung glasierter Röhren aus Marquardt-Masse. Diese glasierten Röhren werden für den Gebrauch oberhalb 1200^0 nicht empfohlen, ihre Verschlechterung bei etwas höheren Temperaturen erfolgt aber sehr langsam, und die von uns bei dieser Untersuchung benutzte Röhre lieferte nach fünfstündiger Erhitzung auf 1500^0 kein Zeichen einer Benachteiligung durch Überhitzung. Ein Platindraht, der in dieser Röhre eine Stunde lang auf ungefähr 1500^0 erhitzt worden war, zeigte keine Verunreinigung.[1]) Als wir den Versuch mit einem Stück Draht von einer Heizspirale aus einer Iridium-Legierung wiederholten, das sich neben dem Platindraht in derselben Röhre befand, trat eine Verunreinigung ein, und zwar ungefähr von demselben Betrage wie sie gewöhnlich im Ofen selbst bei einer Erhitzung auf dieselbe Temperatur und von derselben Dauer auftrat.

Es ist somit sicher, daß Platin bei Anwesenheit von Iridium verunreinigt wird. Da nun weiter diese Veränderung ihrem Betrage nach übereinstimmt mit der, welche Platindrähte im Ofen erfahren, und da Porzellan, also ein Silikat, den Draht nicht beschädigte, so erschien der Schluß gerechtfertigt, daß die nichtmetallischen Materialien der Öfen keinen Anteil an der Hervorbringung der Verunreinigungen haben, daß diese vielmehr ausschließlich von Iridium und Rhodium herrühren.

5. Eine weitere Bestätigung der vorstehend mitgeteilten Ergebnisse durch chemische Analyse erschien nunmehr ausführbar und wünschenswert. Herr Dr. Eugen T. Allen vom hiesigen Laboratorium übernahm die Analysen eines durch Iridium verunreinigten Drahtes sowie des Drahtes aus den Corning Works, von dem wir vermuteten, daß er Rhodium enthalte. In beiden Fällen wurde die gesuchte Verunreinigung gefunden, und zwar wesentlich in dem Betrage, der auf Grund der beobachteten Änderung der thermoelektrischen Kraft zu erwarten war:

Ich gebe im nachstehenden den Bericht des Herrn Dr. Allen wieder:

Nachweis und Schätzung von Iridium und Rhodium in Thermoelementen.

Die Methode für den Nachweis von Iridium war in ihren wesentlichen Grundzügen die von Deville und Stas angegebene. Die Platin-Iridium-Legierung wird in ihrem zehnfachen Gewicht reinen Bleies gelöst, dadurch daß beide vier Stunden lang bei ungefähr 1000^0 miteinander in Berührung gehalten werden. Dann wird das Blei größtenteils durch verdünnte Salpetersäure entfernt und der schwammige Rückstand mit 10prozentigem Königswasser ausgezogen. Das Iridium bleibt ungelöst. Verschiedene Vergleichslegierungen, die durch Schmelzen von reinem Platin und reinem Iridium (von Heraeus) mit der zehnfachen Gewichtsmenge Blei hergestellt worden waren, lieferten unverändert zu hohe Ergebnisse, wenn dagegen die Bleimenge auf das Zwanzigfache des Gewichtes der Platinmetalle erhöht wurde, so war das Ergebnis befriedigend.

	Genommen:		Gefunden:
Reines Blei	10 +	Gramm	
„ Platin	0,5024	„	
„ Iridium	0,0117	„	0,0121 Gramm.

Iridiumgehalt im Platindraht eines alten Thermoelementes:

Genommen:

9 cm Platindraht im Gewicht von 0,4913 Gramm.

Gefunden:

Iridium: 0,0076 Gramm = 1,54 v. H.

Das erhaltene Metall lieferte die folgenden für Iridium charakteristischen Proben:

1. Mit Natriumchlorid vermischt und in Chlor erhitzt, ging es langsam in das etwas flüchtige, braune Natrium-Iridium-Chlorid über, welches sich in Wasser mit rotbrauner Farbe löste.

1) Siehe weiter unten Fußnote 2 auf Seite 333 Spalte 2.

2. Die Lösung unter 1. ergab mit Ammoniumchlorid das ziemlich schwer lösliche, fast schwarze Ammonium-Iridium-Chlorid.

3. Beim Kochen mit Alkohol und Ätznatron bildete sich eine blaue Lösung von Iridiumtrichlorid.

4. Eine geringe Menge mit Ammoniumnitrat und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt lieferte eine blaue Farbe. —

Das Rhodium wurde nach der Methode von Deville und Stas bestimmt. Diese besteht darin, das Metall (welches man zweckmäßig zuvor zu dünnem Bande ausrollt) in Königswasser zu lösen, den größten Teil des Platins durch gesättigte Lösung von Ammoniumchlorid niederzuschlagen, das Rhodium mit dem übrigen Platin zusammen durch langes Kochen mit Ammoniumformiat aus dem Filtrat abzuscheiden, und endlich das Rhodium durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat abzuscheiden, worauf es in wägbare Form durch Einwirkung von Ammoniumformiat niedergeschlagen wird. Die Methode wurde an einer Legierung geprüft, die aus reinem Platin und der 10proz. Rhodiumlegierung (von Heraeus) synthetisch hergestellt worden war.

	Genommen:	Gefunden:
Reines Platin	0,4440 Gramm	
10% Rhodiumdraht	0,0241 „	
also Rhodium	0,0024 „	0,0027 Gramm.

Das Filtrat von dem Ammonium-Platin-Chlorid, im Betrage von vielleicht 20 cm³, war ausgesprochen rötlich gefärbt, und die Farbe der sauren Kaliumsulfatschmelze war in heißem Zustande weinrot, in kaltem gelb. Die Untersuchung zeigte, daß ein Milligramm Rhodium (in Form von Kalium-Rhodium-Chlorid [1]) auf 10 cm³ ausgesprochen rötlich war.

Rhodiumgehalt im Thermoelement:

Genommen:

Platindraht des Elementes: 0,4484 Gramm,

Gefunden:

Rhodium: 0,0033 Gramm = 0,73 v. H.

Ich beobachtete hier an dem Filtrat vom Ammonium-Platin-Chlorid und an der Schmelze des sauren Kaliumsulfats dieselbe auf Rhodium deutende Färbung. —

6. Platindraht wurde zwar in einer Gasflamme nicht beschädigt, aber in den Verbrennungsgasen eines Fletcherschen Gasofens trat eine Verunreinigung ein, wie allerdings auch zu erwarten war. Die kälteren Teile der Ofendecke waren mit einem Niederschlag von Eisenoxyd bedeckt, aus dessen Verteilung ersichtlich war, daß das Eisen in irgendeiner Form fast mit Sicherheit aus dem Ofen durch das entweichende Gas mit heraufgetragen, oxydiert und dort niedergeschlagen worden war. Es erschien daher durchaus wahrscheinlich, daß Eisenoxyd, gerade wie Kieselsäure [1]), ein Verunreinigungsmaterial in Öfen abgeben kann, welche eine reduzierende Atmosphäre enthalten. Diese Auffassung wurde dadurch bestätigt, daß Platin, wie gewöhnlich, in einer glasierten Porzellanröhre mit einigen Milligramm Eisendraht zusammen auf 1500° erhitzt wurde. Es erfolgte Verunreinigung, trotzdem die beiden Drähte nicht in Berührung miteinander waren.

1) Ich verdanke Herrn Dr. W. F. Hillebrand eine Probe dieses Rhodiumsalzes.

7. Platin erleidet also bei hohen Temperaturen eine Verunreinigung durch den Dampf von Iridium und von Rhodium, selbst dann, wenn diese Metalle nur in geringen Mengen zugegen sind. Die Verunreinigung wird durch Glühen in Luft nur wenig verringert. Käufliches Platin enthält immer Iridium, und seine Verwendung im Ofen muß entweder vermieden werden, wenn es darauf ankommt, Thermoelemente konstant zu erhalten, oder es muß sonst irgendwelche Schutzvorrichtung, beispielsweise glasierte Porzellanröhren, angewendet werden. Unglasierte Röhren haben nur als mechanische Träger Wert. Auf alle Fälle wird eine Verunreinigung des Platins durch den Rhodiumdraht eintreten, wenn auch nur verhältnismäßig langsam. Man sollte deshalb gute Elemente zweckmäßig nur so kurze Zeit wie möglich hohen Temperaturen aussetzen. Ein Blick auf die Figur 1 zeigt, daß Platin unterhalb ungefähr 900° durch Iridiumdampf nicht verunreinigt wird. [2])

1) Daß dies ein Verunreinigungsmaterial ist, haben Holborn, Wien und Mylius nachgewiesen. Siehe Holborn und Wien, a. a. O.

2) Notiz vom 23. Februar 1907:

Die früheren Beobachtungen, über welche ich hier berichtet habe, ließen keine andere Verunreinigung der Platindrähte vermuten, als die von Iridium verursachten. Nachdem die Fehlerquelle entdeckt worden war, die sich in den Drahtprüfungsapparaten an den Kontaktstellen ergab, wurde ein Arbeiten mit größerer Genauigkeit möglich. Demzufolge wurde der Versuch gemacht, zu bestimmen, in welchem Maße das Platin eines Elementes durch seinen eigenen Draht aus der Rhodiumlegierung verunreinigt wurde. Im Verlaufe dieser ergänzenden Untersuchung zeigte es sich ganz unerwartet, daß ein Stück reinen Platindrahtes, welches allein in einer glasierten Porzellanröhre eingeschlossen drei bis vier Stunden lang über 1500° erhitzt worden war, eine Zunahme seiner thermoelektrischen Kraft um drei bis vier Tausendstel aufwies. Zwei Versuche lieferten dasselbe Ergebnis. Durch zweistündiges Glühen an der Luft mit 17 Ampere, wodurch diese Drähte (0,6 mm Durchmesser) etwa so nahe bis an ihren Schmelzpunkt erhitzt wurden, wie noch zulässig erschien, wurde die Verunreinigung zwar verringert, aber nicht beseitigt. In einem Falle wurde eine reduzierende Wirkung durch Anwendung von Salpetersäure vermieden, im andern dadurch, daß unmittelbar vor der Einführung des Platindrahtes Luft durch die heiße Röhre geleitet wurde. Bei Beendigung der Untersuchung erwiesen sich die Röhren als luftdicht und zeigten keine Spur von Sprüngen. Der Ofen war mit Platindraht (von Heraeus) umwickelt, welcher nach den Angaben der Firma nur 0,05 v. H. Iridium enthielt. Ein Platindraht, der in demselben Ofen ausgespannt wurde, aber außerhalb der Röhre,

Thermoelemente mit einer Iridiumlegierung sind erfahrungsgemäß weniger konstant als solche mit einer Rhodiumlegierung, und der Unterschied ist gewöhnlich dem Verlust an Iridium infolge von Verdampfung aus der Legierung zugeschrieben worden. Im Lichte der voraufgegangenen Betrachtungen kann es kaum noch einem Zweifel unterliegen, daß dieser Unterschied vielmehr auf der Absorption eines Teiles des Iridiumdampfes seitens des Platindrahtes beruht. Wenn dies der Fall ist, so würden Iridiumelemente konstanter sein, wenn man sie in der Weise benutzen würde, daß der Platindraht und der Draht aus der Legierung nicht nahe beieinander sind. Auf Anfrage ergab sich, daß die Herren Dr. Waidner und Dr. Burgess vom hiesigen National Bureau of Standards tatsächlich die Beobachtung gemacht hatten, daß Iridiumelemente in ihren Angaben konstanter blieben, wenn sie direkt durch den Ofen hindurch ausgespannt wurden, als wenn sie in üblicher Weise an den Lötstellen zusammengelegt wurden.

Neben der chemischen Zusammensetzung übt die Härte eines Metalles einen Einfluß auf seine thermoelektrische Kraft aus, und bei Platinthermoelementen kann aus dieser Ursache leicht ein vorübergehender Fehler auftreten. Neue Elemente sind gewöhnlich durch das Ausziehen des Drahtes hart, und ihre Angaben sind daher zuweilen bei Zimmertemperatur bis zu zwei v. H. zu hoch.[1]) Wenn sie nicht vor dem Gebrauch ausgeglüht werden, so bringt die Erweichung der erhitzten Teile Inhomogenitäten hervor, welche auch bei weiterer Erwärmung leicht Veränderungen erleiden. Der Draht kann auch während des Gebrauchs durch Biegen oder andere mechanische Beanspruchung, die bei der Handhabung auftreten kann[1]), hart werden, und vielleicht auch infolge der Brüchigkeit (Kristallisation), welche Platin annimmt, wenn es auf Temperaturen von mäßiger Höhe erhitzt wird, — ein Punkt, der noch weiter untersucht zu werden verdient.[2]) Glücklicherweise läßt sich das Ausglühen von Platindrähten sehr leicht bewerkstelligen, weil keine Oxydation eintritt, so daß man die Härte eines Thermoelementes mit Platin immer nur als vorübergehend anzusehen braucht. Im hiesigen Laboratorium wird für gewöhnlich nur der Teil des Drahtes ausgeglüht, welcher in den Ofen oder in dessen Nähe kommen soll. Ein Draht von der gebräuchlichen Stärke von 0,6 mm Durchmesser kann, wenn er frei ausgespannt ist, einen Strom von 17 Ampere tragen, während 15 Ampere mehr als hinreichend sind, um ihn auszuglühen. Man braucht also keine Furcht zu haben, den Draht durchzuschmelzen.

Die chemische Reinheit des ursprünglichen Materials steht weniger unter der Kontrolle des Handhabenden als die meisten übrigen Ursachen der Inhomogenität. Es trifft sich daher glücklich, daß die chemische Homogenität der besten jetzt im Handel befindlichen Platinelemente praktisch vollkommen ist. Die Platin- und die Rhodium-Drähte verschiedener Thermoelemente sind von uns bis zu 1000^0 hinauf nach verschiedenen Methoden geprüft worden, wir haben aber bei den neuen Elementen niemals irgendeinen von Inhomogenität herrührenden Einfluß gefunden, der größer gewesen wäre als 2 Mikrovolt, was ungefähr zwei Zehntausendsteln der elektromotorischen Kraft des Elementes bei dieser Temperatur entsprechen würde. Beim gewöhnlichen Gebrauch dürfte die Temperatur an irgendeinem Punkte des Elementes selten um 100^0 bei derselben Temperatur an der Lötstelle schwanken, und der von Inhomogenität herrührende Fehler würde daher nicht $0{,}02^0$ überschreiten, einen Wert, der beträchtlich geringer ist als der durch andere Ursachen veranlaßte gewöhnliche Fehler.

wurde ungefähr in demselben Maße verunreinigt wie der in der Röhre befindliche. In Öfen, welche in der Heizspirale viel Iridium enthalten (10 v. H.), ergab der gleiche Versuch an dem ungeschützten Drahte eine etwa fünfzehnmal so starke Verunreinigung wie an dem durch glasiertes Porzellan geschützten. Selbst also, wenn in diesem Falle die äußere Verunreinigung ausschließlich vom Iridium herrührte, ist es doch höchst unwahrscheinlich, daß Iridium die Verunreinigung im Innern der glasierten Röhre hervorgebracht haben sollte. Diese Röhren (Marquardtsche Masse, glasiert, aus der Königlichen Porzellanmanufaktur) enthalten demnach irgend etwas, das in einer oxydierenden Atmosphäre bei sehr hohen Temperaturen das Platin angreift, wenn auch die dadurch verursachte Verunreinigung von weit geringerer Größenordnung ist als die, welche das in käuflichem Platin enthaltene Iridium verursacht.

Der Charakter dieser neuen Verunreinigung in einer oxydierenden Atmosphäre ist völlig dunkel, und weitere Forschungen hierüber sind wünschenswert, wenngleich ihr Ergebnis die Brauchbarkeit der Platinthermoelemente kaum erheblich beeinflussen dürfte, selbst wo es sich um Untersuchungen von beträchtlicher Feinheit handelt. Selbst wenn es gelingen würde, die den Röhren innewohnende verunreinigende Wirkung zu vermeiden, so bleibt doch noch die Verunreinigung des Platins durch die Rhodiumlegierung desselben Elementes übrig und versetzt uns in die zwingende Notwendigkeit, bei hohen Temperaturen die Expositionsdauer guter Elemente auf die möglichst kürzeste Zeit zu beschränken.

Die Versuche mit den glasierten Röhren zeigten, daß die Verunreinigung von seiten des Rhodiums in roher Annäherung ein Drittel so groß war, wie die aus der glasierten Röhre allein stammende.

1) Die thermoelektrische Kraft eines 10prozentigen Rhodiumdrahtes wurde durch mechanische Härtung herabgesetzt.

1) Bei der Untersuchung von Draht, der einige Tage in Gebrauch gewesen ist, fanden wir fast regelmäßig einen Härtegrad, der hinreichend war, um 5 bis 10 Mikrovolt bei 1000^0 zu liefern. Zuverlässige Angaben sind nur zu erreichen, wenn der Draht zuvor einmal durch den Prüfapparat gezogen worden ist, wodurch er ausgeglüht wird.

2) Platindrähte, welche vier bis fünf Stunden lang auf verschiedene Temperaturen bis zu 1000^0 aufwärts erhitzt worden waren, zeigten keine wahrnehmbare Änderung ihrer thermoelektrischen Kraft. (23. Februar 1907.)

Die letzte Erörterung führt auf einen Punkt von einigem Interesse. Die normale Stärke der Thermoelemente (0,6 mm) wurde angenommen auf Grund einer Untersuchung von Holborn und Day. Diese Forscher fanden, daß dünnere Drähte keine konstanten Ergebnisse liefern. Zu jener Zeit war man jedoch über die Verunreinigungen des Platins und über die aus der Härtung sich ergebende Gefahr noch nicht so gut unterrichtet wie jetzt. Es erscheint daher in Anbetracht der großen Homogenität des Platins der Thermoelemente in hohem Grade wahrscheinlich, daß in sehr vielen Fällen auch Drähte, die beträchtlich feiner sind als 0,6 mm, ganz vorzüglich arbeiten dürften. Die hauptsächlichen Nachteile würden darin liegen, daß sie leichter verunreinigt würden, und in der Gefahr einer ungenügenden Isolierung des höheren Widerstandes wegen. Diese beiden Einflüsse würden sehr schnell mit der Temperatur abnehmen. Die hauptsächlichen Vorteile würden in der verringerten Wärmeleitfähigkeit und den verminderten Kosten bestehen.

Jeder Bericht über die vorliegende Untersuchung würde unvollständig sein, wenn in ihm nicht der besonderen Verdienste Erwähnung getan würde, welche sich Herr Dr. Arthur L. Day vom hiesigen Institute durch seine tätige Teilnahme um ihre Förderung erworben hat.

II. Kupfer-Konstantan-Thermoelemente

Die zweite Gattung der untersuchten Thermoelemente bestand aus Kupfer und Konstantan und war für Untersuchungen bei gewöhnlichen Temperaturen bestimmt. Die Gründe für die Bevorzugung eines Thermoelementes gegenüber einem Widerstands- oder einem Quecksilberthermometer lagen zum großen Teil in den besonderen Verhältnissen der Aufgaben, für die die Meßapparate dienen sollten. Die Erwartung, größere Bequemlichkeit und Genauigkeit der Ablesungen zu erreichen als mit einem Quecksilberthermometer, hat sich in weitestem Maße bestätigt.

Durch die Arbeiten von Hall, Campbell und Serviss[1]) einerseits und von Palmer[2]) andererseits war anscheinend erwiesen, daß mit käuflichem Draht bei Messungen bis zu 45^0 aufwärts eine Genauigkeit von $0{,}01^0$ leicht zu erreichen sei: Statt eines einzelnen Thermoelementes benutzte ich deren fünf in Reihe geschaltet, die nebeneinander in eine gemeinsame Röhre eingeschlossen waren und sozusagen eine Thermosäule bildeten. Von dieser Art der Konstruktion erwartete ich einen doppelten Vorteil: 1. Durch die größere elektromotorische Kraft wurden Fehler in den elektrischen Messungen weniger bedeutungsvoll; 2. die zufälligen Inhomogenitäten in den Drähten würden sich gegenseitig aufheben. Natürlich war die Verwendung isolierten Drahtes notwendig, und deshalb wurde an Stelle des gewöhnlich benutzten Eisens oder Stahls Kupfer gewählt. Diese Änderung wurde jedoch noch aus einem anderen Grunde als vorteilhaft angesehen. Eisendraht ist bekanntermaßen hinsichtlich seiner thermoelektrischen Eigenschaften unzuverlässig, während Kupfer eine bemerkenswerte Konstanz zeigt; es ist daher bei Verwendung von Kupfer und Konstantan die Wahrscheinlichkeit einer Störung infolge von Inhomogenität nur halb so groß, und die elektromotorische Kraft ist noch vier Fünftel so groß wie bei Konstantan und Eisen. Der Konstantandraht war von der Sorte No. 36 (0,127 mm Durchmesser), bezogen von der Driver-Harris Company, die ihn unter dem Namen „Advance" in den Handel bringt. Um die Genauigkeit der Ergebnisse zu kontrollieren, wurden zwei ähnliche Thermosäulen hergestellt. Vergleiche zwischen ihnen unter verschiedenen Verhältnissen zeigten, daß die Angaben nicht konstant waren, und daß die Störung wahrscheinlich von Inhomogenität des ursprünglichen Materials herrührte. Eine Untersuchung eines frischen Drahtstückes von derselben Spule mittels einer Prüfungsanordnung mit ummantelter Röhre bestätigte diese Vermutung. Drei Drahtproben von je 3 m Länge ergaben ähnliche Kurven; eine von diesen ist in Fig. 3

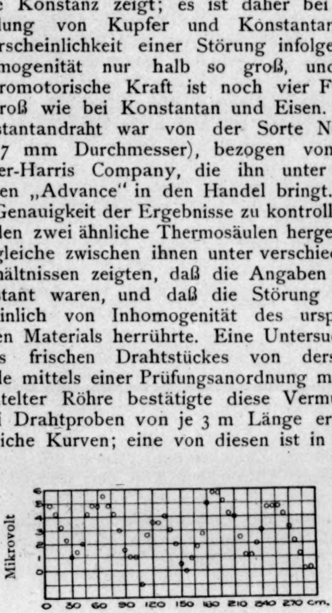


Fig. 3.

wiedergegeben. Die größte Abweichung beträgt etwa 0,2 v. H. der thermoelektrischen Kraft gegen Kupfer. Diese Abweichung ist augenscheinlich periodisch. Herr H. C. Dickinson vom Bureau of Standards teilte mir gesprächsweise mit, daß er Inhomogenitäten mit einer Periode von derselben Länge, ungefähr 60 cm, an einem von derselben Gesellschaft bezogenen Drahte an anderer Stelle gefunden hat. Ihm verdanke ich die Ansicht, daß die Periodizität der Inhomogenität entschieden darauf hindeutet, daß ihr Ursprung in dem Ausglühprozeß zu suchen sei, bei welchem der Draht in Spulen von 60 cm Umfang ange-

1) Hall, Campbell und Serviss, a. a. O.
2) De Forest Palmer, a. a. O.

ordnet gewesen sein mag. Man kann sich nicht wohl vorstellen, daß die eigentümliche Kurve der Fig. 3 an sich das Ergebnis chemischer Inhomogenität sein sollte, und auch sonst liegen keine Unregelmäßigkeiten von mehr als 0,013 Mikrovolt per Grad vor, die von dieser Ursache herrühren könnten. Wahrscheinlich ist sogar der Einfluß chemischer Inhomogenität noch kleiner und vollständig zu vernachlässigen.

Man hätte demnach zweifellos bei weiterem Suchen besseren Draht finden können, doch erschien es vorteilhafter, jeden Zeitverlust zu vermeiden und den vorhandenen Draht zu benutzen, aber den Einfluß seiner Unregelmäßigkeiten durch eine Art und Weise der Konstruktion zu verringern. Dazu wurde der schon früher versuchte Ausweg benutzt, die Inhomogenitäten sich gegenseitig ausgleichen zu lassen, nur vertraute ich hier nicht auf eine zufällige teilweise Kompensation unter den zahlreichen Drähten, sondern benutzte die in Fig. 3 dargestellte Kurve, um zwei Drahtlängen auszuwählen, welche sich so kombinieren ließen, daß ihre Abweichungen an jedem Punkt nahezu entgegengesetzt gleich waren. Die resultierende thermoelektromotorische Kraft, wie sie durch die Kurve angegeben wird, war dann innerhalb 0,013 Mikrovolt konstant. Die Wahrscheinlichkeit eines von Inhomogenitäten in der so konstruierten Thermosäule herrührenden Fehlers läßt sich folgendermaßen schätzen: Sobald ein Thermoelement individuell kalibriert worden ist, so hängen die von Inhomogenitäten herrührenden Fehler nicht von den absoluten Werten der Zwischentemperaturen ab, sondern von ihrer Abweichung von den während der Kalibrierung herrschenden Verhältnissen. Die Ergebnisse der Eichung werden demnach den Einfluß aller Temperaturen in sich schließen, welche sich regelmäßig mit der Lötstelle ändern, das heißt, den Einfluß der Temperaturen der der Lötstelle benachbarten Stücke, welche mit dieser zusammen in das Bad eingetaucht werden. Die Temperaturschwankungen, welche eine gegebene Temperatur an der Lötstelle begleiten können, sind die einzigen, die einen Fehler hervorbringen können. Die hier beschriebene Thermosäule sollte immer nahezu gleichweit eintauchen, somit war die größte Abweichung dieser Art die des Teiles, der der Luft ausgesetzt war, und sie war nicht größer als 20^0. Der größte Fehler war daher $20 \times 0,013 = \sim 0,25$ Mikrovolt, und da die thermoelektrische Kraft für 1 Grad 80 Mikrovolt betrug, so entsprach dies einem Fehler von $0,003^0$. Das Ergebnis bestätigte diese Schätzung vollkommen. Es wurden zwei derartige Thermosäulen angefertigt. In dieselbe Röhre eingeschlossen zeigten sie einen konstanten Unterschied (das heißt keinen Fehler) von ungefähr 0,3 Mikrovolt bei 30^0, was ungefähr der Empfindlichkeitsgrenze des Galvanometers gleichkommt. Die Abweichung zwischen den beiden war kleiner als dieser Betrag und überhaupt zu klein, um meßbar zu sein. Wenn beide Lötstellen der einen Säule in Eisbäder tauchten und das Mittelstück durch Luft von ungefähr 30^0 ging, so ließ sich in den Angaben keine Abweichung von Null nachweisen. Wenn beide Säulen hintereinander geschaltet sind, beträgt demnach der Fehler nicht mehr als $0,002^0$ und vermutlich viel weniger, soweit die Säulen selbst in Frage kommen.

Diese Ergebnisse sind nicht wesentlich besser als die, welche Palmer mitteilt, wenn man von der Erhöhung der Empfindlichkeit absieht, welche durch die Hintereinanderschaltung der Elemente erreicht worden ist. Aber die Methode, nach welcher sie gewonnen worden sind, macht den Experimentator unabhängiger von glücklichen Zufällen in bezug auf die Gewinnung von anfänglich homogenen Drähten. Palmer hat anscheinend die Inhomogenitäten käuflicher Drähte durchaus nicht für bedeutend gehalten. Gerade den Versuch, den man oft verwendet, um die Güte eines Thermoelementes zu prüfen — nämlich beide Lötstellen in Eis tauchen zu lassen und dann abzulesen — gerade diesen Versuch benutzt er für den Nachweis, daß die Temperaturen der verschiedenen Eisbäder identisch waren, und der Inhomogenität tut er überhaupt nicht Erwähnung. Daher zeigen seine Ergebnisse zwar einigermaßen die mit dem Thermoelement erreichbare Genauigkeit, indessen scheinen sie hinsichtlich der Leichtigkeit, mit welcher man diese Genauigkeit bei Verwendung käuflicher Drähte erreichen kann, irreführend zu sein.[1]) Ihre gegenseitige Reproduktion wird unzuverlässig, wenn nicht unwahrscheinlich sein, wenn man nicht sowohl die Beschaffenheit als auch die Behandlung der Drähte beachtet.

Andererseits darf man nicht vergessen, daß die hier in Betracht gezogene äußerste Verfeinerung nicht immer erforderlich ist; für Untersuchungen mancherlei Art kann man gewöhnlich hinreichende Genauigkeit mit so einfachen Vorsichtsmaßregeln erreichen, wie sie sogleich besprochen werden sollen.

1) Es ist nicht angängig, aus den Ergebnissen von Palmer selbst auf die wahrscheinliche Homogenität käuflichen Drahtes Schlüsse zu ziehen, denn drei von seinen Elementen (siehe Seite 75 seiner Arbeit) differieren um 0,1 v. H. untereinander, ein Zeichen dafür, daß irgendwo in dem Drahte eine Schwankung der thermoelektrischen Kraft vorlag, die mindestens halb so groß war wie die in Fig. 3 dargestellten. Eine Inhomogenität von solchem Betrage dürfte oft zu Fehlern Veranlassung geben, die größer sind als die von ihm wirklich gefundenen.

Die Beständigkeit der Thermosäulen schien von drei Dingen abhängig zu sein: Zunächst von der Freiheit von mechanischem Zwange, dessen härtende Wirkung wohlbekannt ist. Ob Ausglühen ein genügendes Mittel hiergegen auch beim Konstantan ist, scheint noch unentschieden zu sein. Bei isolierten Drähten war es allerdings außer Frage.

Zweitens vom Schutz gegen chemische Veränderung, die in diesem Falle gleichbedeutend ist mit Oxydation. Der Einfluß einer Verunreinigungsschicht auf die Änderung der thermoelektrischen Kraft von Drähten ist gleichfalls bekannt. Ein Konstantandraht, No. 22 (0,6 mm Durchmesser), welcher drei Monate lang der Luft eines gut ventilierten Laboratoriums ausgesetzt gewesen war, zeigte eine Änderung seiner elektromotorischen Kraft gegen Kupfer um 0,6 v. H.[1]) Dieser Fehler kann durch Abreiben der Verunreinigung aufgehoben werden, doch wurde die Wiederherstellung der ursprünglichen elektromotorischen Kraft des Drahtes nicht als sicher angesehen. Überdies war dieses Mittel auch auf isolierte Drähte nicht anwendbar.

Drittens von der Erhaltung der Isolation, das heißt praktisch vom Schutz gegen Feuchtigkeit.

All diese Erfordernisse hätten recht gut durch solche Mittel gewährleistet werden können, bei welchen die mittleren Stücke der Drähte leidlich biegsam geblieben wären. Da jedoch für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung die Starrheit nicht störend war, so schien es besser, jede mögliche Fehlerquelle zu vermeiden, und so schloß ich denn die Elemente vollständig in Glasröhren ein, die in geeigneter Weise gebogen wurden.

Der äußere Durchmesser der Röhre, welche die heiße Lötstelle beider Säulen einschließt, beträgt am Ende 3,3 mm. Der zeitliche Verzug beträgt in leicht bewegtem Wasser 2 Sekunden. Der Widerstand jeder Säule beträgt etwa 30 Ohm.

Die Beständigkeit von Konstantanelementen läßt sich noch auf einem anderen Wege erhöhen. Der Draht erleidet weniger leicht Veränderungen, wenn er sich anfänglich unter den Verhältnissen befindet, in die er durch den Gebrauch schließlich kommen würde. Gerade wie man Elemente, die bei hohen Temperaturen benutzt werden sollen, wo sie sicherlich teilweise geglüht werden, vor der Eichung gründlich ausglühen sollte, ebenso werden Elemente, die bei der Handhabung leicht ungleichmäßig gehärtet werden, gegen diese Ursache der Inhomogenität immun, wenn sie gleich anfangs gründlich gehärtet werden. Natürlich muß diese Härtung gleichmäßig erfolgen, und die Möglichkeit, eine solche gleichförmige Härtung zu erzielen, schien einer kurzen Untersuchung wert.

Der dünne isolierte Konstantandraht wurde leicht in der Weise gehärtet, daß er über die rechtwinklige Kante eines Holzstückes hin und her gezogen wurde. So vorbehandelte Drähte wurden zunächst durch 15 Minuten währende Erhitzung auf 100° „gealtert" (eine Vorsichtsmaßregel, deren Notwendigkeit sich sogleich ergab) und dann auf ihre thermoelektrische Kraft hin untersucht. Die gesamte elektromotorische Kraft gegen Kupfer war um 0,8 v. H. oder 0,33 Mikrovolt per Grad gestiegen, aber die größte Schwankung längs des Drahtes lag unterhalb der Versuchsfehlergrenze, welche ungefähr 0,013 Mikrovolt per Grad betrug. Diese Gleichförmigkeit war unabhängig von einer gleichförmigen Bearbeitung des Drahtes, solange nur die Härtung durchgehends erfolgte. Die Drähte näherten sich anscheinend sehr schnell einem stationären Zustande. Das war natürlich vorauszusehen und ist wesentlich, wenn das Härtungsverfahren großen praktischen Wert haben soll. Eine weitere wichtige Folge hiervon ist, daß alle ursprünglich etwa vorhandenen Verschiedenheiten in der Härte in dem Maße verschwinden werden, in dem sich der Draht seinem stationären Zustande nähert. Die Härtung liefert somit eine Methode, anfängliche Homogenität zu gewährleisten, sowie die Beständigkeit des Elementes im Gebrauch zu erhöhen.

Der Grad von Homogenität, der als bestehend angegeben wurde, hing von den Versuchsfehlergrenzen bei der Prüfungsmethode ab. Eine sorgfältigere Untersuchung würde vermutlich ergeben, daß die tatsächliche Homogenität beträchtlich größer ist, als sie bereits nachgewiesen wurde. Weitere Untersuchungen über diesen Punkt sind indessen zwar wünschenswert, doch schienen sie mir mehr für ein Institut zu passen, das nicht speziell für Arbeiten bei hohen Temperaturen ausgerüstet ist. Der eigentliche Zweck der vorliegenden Untersuchung war durch die Konstruktion des bereits beschriebenen Paares eingeschlossener Thermoelemente erfüllt. Was das Verfahren der Härtung der Drähte angeht, so erscheint es genügend, die Aufmerksamkeit auf seine Bedeutung hingelenkt zu haben, und den Nachweis erbracht zu haben, daß es bereits imstande ist, homogene Thermoelemente zu liefern, deren Fehler kaum größer sind als die des elektrischen Apparates, mit dessen Hilfe die Ablesung zu erfolgen pflegt.

1) Elemente aus Konstantan und anderen unedlen Metallen werden also ihre Genauigkeit bei Temperaturen, die hoch genug sind, um Oxydation herbeizuführen, nicht bewahren.

Zusammenfassung.

1. Die hauptsächliche Fehlerquelle bei Thermoelementen ist Inhomogenität, durch deren Beseitigung in den meisten Fällen weit höhere Genauigkeitsgrade erreichbar sind, als bisher verwirklicht worden sind.

2. Die elektromotorische Kraft eines inhomogenen Elementes ist gleich $\int \Theta dH$, wo Θ die Temperatur und H die thermoelektrische Kraft ist. Diese Formel läßt sich nach einer bequemen graphischen Methode anwenden. Die durch Inhomogenität verursachten Fehler sind auch von der Temperaturverteilung längs des Elementes abhängig; eine Änderung in dieser Verteilung führt daher zu denselben Ergebnissen wie eine weitere Veränderung im Element. Solche Fehler lassen sich auf das äußerste vermindern, wenn man die Temperaturen an den von den Lötstellen entfernteren Punkten konstanter erhält.

3. Thermoelektrische Drahtprüfungsvorrichtungen von verschiedenen leicht herstellbaren Ausführungsformen leisteten bei diesen Untersuchungen, sowie bei der Anfertigung von Thermoelementen unschätzbare Dienste.

4. Der Einfluß einer anfänglichen chemischen Inhomogenität kann praktisch vernachlässigt werden, soweit es sich um Untersuchungen an Thermoelementen handelt, bei Platindrähten für Thermoelemente (von Heraeus), bei käuflichem Kupfer, und — wenn auch nicht immer, so doch oftmals — bei Konstantan.

5. Der Einfluß physikalischer Inhomogenität — das heißt von Schwankungen in der Härte — kann bei diesen Drähten keineswegs vernachlässigt werden. Neue Drähte sind gewöhnlich hart vom Ausziehen. Diese Härte, ebenso wie die, welche durch Biegen und dergl. entstehen kann, läßt sich bei Platindrähten schnell und wirksam durch Ausglühen beseitigen. Beim Konstantan bewirkt eine durchgreifende Härtung ebenfalls Gleichförmigkeit und macht das Metall nahezu unempfänglich für weitere Veränderungen bei der Handhabung.

6. Konstantandrähte sowie Kupferdrähte werden leicht chemisch inhomogen dadurch, daß sich eine Haut von Oxyd oder sonstiger Verunreinigung bildet. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur und in gut ventilierten Räumen kann aus dieser Quelle innerhalb weniger Monate ein Fehler entspringen, der sich bis auf $^1/_2$ Proz. beläuft. Durch Abscheuern dieses Überzuges wird die ursprüngliche Eichung nahezu, wenn auch nicht ganz, wieder hergestellt.

7. Platin nimmt bei hohen Temperaturen Verunreinigungen auf, welche in den Draht hinein diffundieren. Kohlenstoff, Leuchtgas usw. bringen diese Wirkung nur durch ihren reduzierenden Einfluß auf andere Substanzen hervor, welche Platin anzugreifen vermögen, und unter denen Eisen (welches in Form von Dampf an das Platin herantritt) und Kieselsäure vielleicht die wichtigsten sind. In einer oxydierenden Atmosphäre tritt oberhalb 900^0 eine Verunreinigung dadurch auf, daß sich in dem heißen Ofen kleine Mengen von Rhodium und besonders von Iridium, entweder rein, oder in Legierungen mit Platin, befinden. Alle diese Metalle sind bei hohen Temperaturen einigermaßen flüchtig. Diese Verunreinigungen lassen sich nicht beseitigen, man kann sie aber dadurch vermeiden, daß man den Draht in glasiertes Marquardt-Porzellan einschließt, welches überdies bei 1500^0 recht dauerhaft ist. Es hat sich indessen übereinstimmend ergeben, daß reines Platin in glasiertem Porzellan eine verhältnismäßig geringe Beeinträchtigung erfährt, welche vermutlich etwas größer ist, als die, welche durch die Anwesenheit einer Rhodiumlegierung mit dem Platin zusammen hervorgerufen wird.

8. In Fällen, wo man auf die Verwendung verunreinigter Elemente angewiesen ist, kann man doch noch eine ziemliche Genauigkeit erreichen, wenn man das Element häufig mit Normalien unter solchen Verhältnissen vergleicht, daß das Temperaturgefälle längs des verunreinigten Drahtes immer dasselbe ist.

9. Eine häufige Vergleichung von Platinelementen ist immer wünschenswert als Kontrolle für die Eichung und die unvermeidliche Extrapolation.

10. Es hat sich ergeben, daß Thermoelemente aus Platin und Rhodium, sowie solche aus Konstantan und Kupfer, sofern sie unter Beobachtung geeigneter Vorsichtsmaßregeln benutzt werden, frei sind von irgendwelchen Fehlern bis hinab auf 0,005 v. H. Bei Platinelementen beträgt ein solcher Fehler weniger als ein Zwanzigstel Grad bei 1000^0; bei Konstantanelementen weniger als $0{,}002^0$ bei Messungen bis 40^0 aufwärts. Überdies wurde dieses Ergebnis beim Konstantan mit ziemlich minderwertigem Draht erhalten, dadurch daß Elemente in der Weise hintereinander geschaltet wurden, daß die längs der Drähte auftretenden Abweichungen sich gegenseitig aufhoben.

Geophysikalisches Laboratorium der Carnegie Institution, Washington, D. C. 21. September 1906.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 9. März 1907.)

Über das gasförmige Umwandlungsprodukt des Poloniums.

Von H. Greinacher und M. Kernbaum.

Einleitung.

Es war eine für die Atomzerfallstheorie bedeutungsvolle Entdeckung, als W. Ramsay im Jahre 1904 die Umwandlung der Radiumemanation in Helium nachwies. War damit doch zum ersten Male experimentell festgestellt, daß die radioaktiven Stoffe, wie es die Rutherfordsche Theorie lehrte, unter Bildung neuer Substanzen zerfallen. Es ist naturgemäß, daß man bei der Tragweite der Ramsayschen Entdeckung zunächst die Bildung von Helium aus Radium bezweifelte und diese Erscheinung auf andere Weise zu erklären suchte. Die Versuche sind infolgedessen auch von den verschiedensten Seiten wiederholt worden (Ramsay und Soddy, Dewar und Curie, Himstedt und Meyer, Giesel), aber stets mit positivem Erfolg, so daß die Entstehung von Helium aus Radium als festgestellt gilt. Die Ansicht, daß dieses Gas ein Abspaltungsprodukt radioaktiver Körper ist, wurde ferner durch die Tatsache bestätigt, daß das Helium meist in radioaktiven Mineralien okkludiert gefunden wird (Cleveit, Thorianit aus Ceylon etc.).

Es lag damit die Verallgemeinerung nahe, die Bildung von Helium auch den übrigen radioaktiven Körpern zuzuschreiben. Speziell kam man zur Auffassung, daß die α-Partikel abgeschleuderte Heliumatome seien. Das Gewicht eines Atoms mußte daher bei seinem Zerfall stets um 4 vermindert werden. Dies stimmte gut mit dem von Bragg und Kleeman[1]) gefundenen Resultat überein, daß das Radium α-Strahlen von viererlei Geschwindigkeit aussendet. Da vom Radium bis zum Radium F herab vier α-Produkte existieren, nämlich Radium, Emanation, Radium A und Radium C, so wird das Atomgewicht des Radiums (225) im ganzen um $4 \times 4 = 16$ vermindert. Man findet so für das Radium F ein Gewicht von 209. Andererseits vermutet man für das Polonium (Radiotellur), das sich mit Radium F als identisch erwiesen hat, auf Grund seiner chemischen Eigenschaften das Atomgewicht ca. 210. Die auf den zwei verschiedenen Wegen gefundenen Werte stimmen daher gut überein.

Wenn nun auch die Annahme, daß jedes α-Partikel ein Heliumatom sei, nach allem recht einleuchtend war, so hatte man einen experimentellen Nachweis zunächst doch nur für die Radiumemanation. Es mußte daher von Interesse sein, auch für andere radioaktive Substanzen eine solche Umwandlung festzustellen. Bei solchen Versuchen tritt allerdings der Umstand hindernd entgegen, daß die radioaktiven Körper meist in zu geringen Mengen zur Verfügung stehen, als daß der experimentelle Nachweis einer Heliumbildung möglich erschiene.

Auch für das Polonium mußte der Erfolg eines Versuchs zunächst fraglich sein, wenn dieser Körper auch in meßbaren Mengen vorhanden ist und überdies verhältnismäßig rasch zerfällt. Da aber nach der neuen Lilienfeldschen Methode[1]) bereits 2 Proz. Helium und weniger sich in einem Gasgemisch nachweisen lassen gegen 10—20 Proz. früher, so schien die Frage damit experimentell zugänglich zu werden.

Über einige Vorversuche, welche der eine von uns im Sommer 1905 ausführte, ist bereits an anderer Stelle berichtet worden.[2]) Eine Kupferplatte, die z. T. mit Polonium belegt war, wurde in die eine Erweiterung eines Spektralrohrs (ca. 1 mm Druck) mit äußeren Stanniolbelegungen gebracht. Da das Kupferblech nicht gerollt oder sonstwie verbogen werden sollte, so mußte das eine Ende der Spektralröhre ziemlich weit sein. Das Volumen derselben war infolgedessen ziemlich groß (etwa 200 ccm). Diesem Umstand wurde es daher hauptsächlich zugeschrieben, daß auch nach einem Monat noch keine Heliumlinie zu sehen war.

Wollte man die Methode empfindlicher gestalten, so mußte man vor allem das Volumen der Spektralröhre auf ein Minimum einschränken. Dann konnte das Helium, sofern sich welches bildete, auch prozentualisch stärker hervortreten. Daß in der Tat eine solche Bildung von Helium zu erwarten war, erschien nach dem Gesagten, sowie nach der zu Beginn dieser Arbeit erfolgten Veröffentlichung Debiernes[3]) über die Heliumentwicklung aus Aktinium sehr wahrscheinlich. Über die experimentelle Möglichkeit des Nachweises ließ sich ferner auch unter Verwendung folgender Daten Rechenschaft ablegen: Unter Berücksichtigung der Umwandlungsgeschwindigkeit des Poloniums[4]) und seines mutmaßlichen Atomgewichts (210) ließ sich berechnen, daß man auch bei nur $\frac{1}{1000}$ mg Substanz schließlich mehr als 2 Proz. Helium erhalten mußte.

Hat man nämlich $\frac{1}{1000}$ mg Polonium vom Atomgewicht 210, dann beträgt das Gewicht des entstandenen Heliums, wenn die Hälfte

1) W. H. Bragg, Phil. Mag. **8**, 719, 1904; Jahrbuch d. Radioaktivität **2**, 4, 1905; W. H. Bragg und R. Kleeman, Phil. Mag. **8**, 726, 1904 und **10**, 318, 1905.

1) J. E. Lilienfeld, Dissertation, Berlin 1905. Ann. d. Physik **16**, 931, 1905. Siehe Beschreibung der Methode weiter unten.

2) H. Greinacher, Naturwissenschaftl. Rundschau **21**, 671 und 683, 1906.

3) A. Debierne, Compt. rend. **141**, 383, 1905.

4) Die Aktivität sinkt in 140 Tagen auf die Hälfte.

dieser Menge zerfallen ist: $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1000} \cdot \frac{4}{210} \cdot 10^{-3} = \frac{1}{105} \cdot 10^{-6}$ gr. Diese Menge mische sich nun zu dem Luftinhalt einer auf 1 mm Druck ausgepumpten Spektralröhre, deren Volumen ca. 2 ccm betrage. Die entstandene Heliummenge würde unter Berücksichtigung ihres spezifischen Gewichts von 0,00018[1]) bei 1 mm Druck ein Volumen einnehmen von

$$\frac{760 \cdot 10^{-6}}{0{,}00018 \cdot 105} = 4{,}0 \cdot 10^{-2} \text{ ccm.}$$

In Prozenten beträgt also das innerhalb 140 Tagen gebildete Helium

$$100 \cdot \frac{4{,}0 \cdot 10^{-2}}{2} = 2 \text{ Proz.}$$

Da wir nun über ein kräftiges Poloniumpräparat verfügten, so schien uns, sofern die gemachten Voraussetzungen erfüllt waren, ein spektralanalytischer Nachweis des Heliums möglich zu sein.

Apparat I.

Um das Volumen der Spektralröhre möglichst klein zu machen, haben wir die in Fig. 1 skizzierte Anordnung gewählt. Die verwendete Poloniumplatte war die bereits erwähnte, welche uns von Herrn Prof. Marckwald in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden war. Die betreffende Kupferplatte (6,8 × 3,4 cm²) war auf der einen Seite zur Hälfte (2,9 × 3,4 cm²) belegt.[1]) Zur Aufnahme dieser Platte F wurde nun ein ganz flaches Glasgefäß hergestellt. Dieses bestand im wesentlichen aus zwei Glasplatten, welche in Gemeinschaft mit den am Rande zwischengekitteten Glasstreifen einen flachen Luftraum einschlossen, in den nun die Kupferplatte gerade lose hineinpaßte. Die Kittung zwischen den Glasteilen bildete (geschmolzener) Schellack. Auf der einen Schmalseite war noch zur Verbindung mit der äußeren Luft eine Kapillare K_2 angekittet. Dieses flache Glasgefäß wurde nun in den weiten Teil G einer Spektralröhre mit den äußeren Belegungen B_1, B_2 (B_3) hineingeschoben. Nachdem sodann auch das untere Ende von G ausgezogen war, wurde das zweifach umgebogene Rohr U angeblasen. Der Apparat wurde nun vermittels des kapillaren Ansatzrohres A, eines Schliffes und einer Kundt-Warburgschen Feder mit einer Töplerschen Pumpe in Verbindung gesetzt. Zunächst wurde die Röhre evakuiert, wobei man sie in der ganzen Ausdehnung mit einem Bunsenbrenner leicht erwärmte. Am folgenden Tage wurde der Apparat sodann mit Quecksilber gefüllt. Dies geschah in der Weise, daß man das Quecksilber zunächst etwas über den Hahn H aufsteigen ließ, worauf man den Apparat unter Erwärmen nochmals so weit als möglich evakuierte. Indem man nun in das Reservoir R fortwährend neues Quecksilber nachgoß, ließ man dieses allmählich unter ständiger Erwärmung der Röhre bis zum Niveau N (Barometerhöhe) aufsteigen. In dem Maße, wie das Quecksilber stieg, trieb es das Glasgefäß mit dem Polonium in die Höhe, bis die Kapillare K_2 an die Mündung von K_1 anstieß. Um ein etwaiges Eindringen von Luft aus dem Barometerrohr zu verhindern, war noch der Luftfänger F angebracht. Nachdem nun das Quecksilber bei N angelangt war, wurde der Hahn H geschlossen. Die Röhre blieb noch etwa 2 Tage unter Vakuum stehen, worauf sie bei etwa 1 mm Druck an ss abgeschmolzen wurde. Man hatte so die Poloniumplatte in einer Spektralröhre untergebracht, deren Volumen schätzungsweise nur etwa 2 ccm betrug.

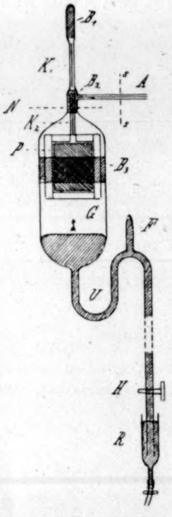


Fig. 1.

Elektrische und optische Einrichtung.

Die elektrische Versuchsanordnung zeigt Figur 2. Die Spektralröhre wurde mittels der äußeren Belegungen B_1, B_2 (ev. B_1, B_3) parallel zur Selbstinduktion L eines Schwingungskreises geschaltet. Die Selbstinduktion bestand aus dicken Kupferdrahtwindungen, von denen mit-

1) Da das Atomgewicht des einatomigen Heliums 4 beträgt, so ist sein spezifisches Gewicht doppelt so groß, wie das des zweiatomigen Wasserstoffs, somit $2 \times 0{,}00009 = 0{,}00018 \frac{\text{gr}}{\text{ccm}}$.

1) Eine Photographie des Präparats in natürlicher Größe findet sich in einer früheren Arbeit (diese Zeitschrift **7**, 225, 1906) wiedergegeben.

tels eines Gleitkontaktes eine beliebige Anzahl eingeschaltet werden konnte. Als Kapazität *C* dienten 2 und mehrere Leidener Flaschen in variabler Schaltung. Die Funkenstrecke *F* war in einem Rubinglaszylinder untergebracht. Der Funkeninduktor wurde mit städtischem Wechsel-

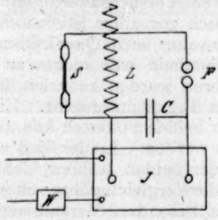


Fig. 2.

strom (110 Volt) unter Benutzung eines Wehnelt-unterbrechers *W* betrieben. Da Stromstärken bis zu 8 Ampere verwendet wurden, enthielt der Unterbrecher 6 Platinspitzen.

Die Spektralröhre wurde vor einem Spektralapparat mit 3 Prismen aufgestellt. Die Hälfte des Spaltes bedeckte ein vorgekittetes Vergleichsprisma, das in der üblichen Weise das Spektrum einer zweiten Röhre (*H*, *He* etc.) mit dem zu untersuchenden zu vergleichen gestattete. Die Vergleichsröhre wurde unabhängig von der anderen durch ein kleines Induktorium betrieben. Um zu jeder Spalthälfte nur das Licht der einen Röhre allein eintreten zu lassen, wurde das Vergleichsprisma mit Ausnahme der dem Spalt und dem Vergleichsrohr zugewandten Seite mit schwarzem Papier bedeckt. Ebenso wurde die andere Spalthälfte durch Vorkleben eines schwarzen Papierstreifchens gegen das Licht der Vergleichsröhre geschützt. Auch zwischen die beiden Spektralröhren wurde ein Schirm gebracht. Dadurch wurde verhindert, daß das Licht der Vergleichsröhre durch Reflexion an der Kapillaren der Untersuchungsröhre in die andere Spalthälfte gelangte.

Beobachtungen.

Das Spektrum der Poloniumröhre haben wir zunächst gleich nach dem Abschmelzen derselben von der Pumpe beobachtet. Wir konnten vor allem das Vorhandensein von *N*, *CO*, *Hg* und *H* feststellen. Bei länger andauernder Entladung und damit verbundener Erwärmung der Kapillaren trat auch immer heller die Natriumlinie hervor. Dies erschwerte bei der verhältnismäßig geringen auflösenden Kraft des uns zur Verfügung stehenden Spektralapparats die Beobachtung der gelben Heliumlinie ($D_3 = 587{,}6\ \mu\mu$). Mit bloßem Auge erschien das Licht der Röhre zunächst rotviolett, wie es einer Luftfüllung entsprach, wurde aber in kurzem mehr lilafarben, entsprechend den sich entwickelnden *Hg*-Dämpfen. Auch ein stärkeres Hervortreten der *H*-Linien nach wenigen Tagen konnten wir feststellen. Im übrigen schien der Gasdruck schon in der ersten Zeit etwas abzunehmen, da die Entladungen merklich schwerer durch die Röhre gingen. Um die dadurch allmählich zwischen den Belegungen B_1, B_2 auftretenden Funken zu vermeiden, wurden an den Enden der Kapillaren K_1 Wülste aus isolierendem Material angebracht.

Die Spektralröhre wurde nun in kürzeren und längeren Intervallen auf das Vorhandensein von Helium geprüft. Insbesondere haben wir das Spektrum nach der gelben und grünen Linie $\lambda = 587{,}6\ \mu\mu$ und $\lambda = 501{,}6\ \mu\mu$ untersucht. Obschon wir die Beobachtungen auf 11 Monate erstreckten, konnten wir aber ein Erscheinen der Heliumlinien nicht nachweisen.

Apparat II.

Parallel zu dem beschriebenen Versuch haben wir einen zweiten mit einem von Dr. Sthamer-Hamburg hergestellten Poloniumpräparat ausgeführt. Auch hier kam es wiederum darauf an, der Spektralröhre ein möglichst kleines Volumen zu geben. Wir haben zu diesem Zweck die in Fig. 3 gezeichnete Anordnung gewählt. Die Konstruktion der Röhre ließ sich hier bedeutend vereinfachen, da wir an keine bestimmte Form des Poloniumpräparates gebunden waren. Namentlich konnten wir hier die Verwendung von Quecksilber vermeiden, wodurch wir in dieser Beziehung reinere Versuchsbedingungen erhielten.

Die Spektralröhre bestand aus einem hohlzylinderförmigen Ende Z_1 mit kapillarer Ansatzröhre *A*, der Kapillaren *K* vom inneren Durchmesser 0,5 mm und dem unteren Ende Z_2 mit eingeschobenem Glasstopfen. Zunächst wurde der obere Teil (ohne Z_2) sorgfältig gereinigt (Salpetersäure, Chromsäure), worauf Z_2 angeschmolzen wurde. In das noch offene untere Ende wurde sodann das etwa $1\frac{1}{2}$ mal aufgerollte Kupferblech ($3{,}5 \times 3{,}5\ \mathrm{cm}^2$, Dicke: 0,1 mm), das auf der einen Seite mit Polonium belegt war, hineingeschoben. Um das Volumen bis auf einen kleinen hohlzylinderförmigen Raum noch auszufüllen, wurde der Glasstopfen *S* eingebracht, worauf man dann das untere Röhrenende zuschmolz. Schließlich wurden noch die Belegungen angebracht, indem man die Enden Z_1, Z_2 mit Stanniol umwickelte.

In gleicher Weise wurde eine zweite identische Spektralröhre hergestellt. Nur war hier das Kupferblech, das im übrigen vom selben Stück geschnitten war, ohne Poloniumbelegung.

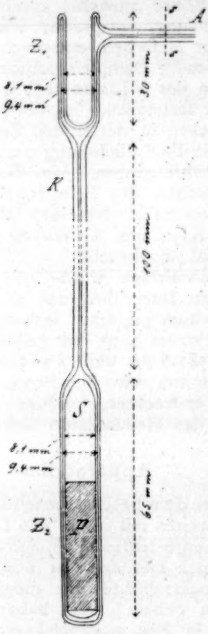


Fig. 3.

Diese Röhre sollte zum Vergleich dienen, um zu entscheiden, ob eine etwa zu beobachtende Veränderung des Spektrums dem Polonium zugeschrieben werden durfte.

Die kapillaren Ansatzstücke *A* der beiden Röhren wurden nun je an ein *U*-Rohr, das zum Eintauchen in flüssige Luft diente, angeschmolzen. Hier, sowie bei jedem Zusammenblasen einzelner Glasteile, wurde das Eindringen von Feuchtigkeit in die Röhre dadurch möglichst vermieden, daß man beim Blasen eine Trockenröhre mit Phosphorpentoxyd zwischenschaltete.

Nachdem nun die Enden der *U*-Röhren gemeinschaftlich an das zur Pumpe führende Rohr angeschmolzen waren, wurden die Spektralröhren evakuiert und mehrere Tage mit der Pumpe in Verbindung gelassen. Schließlich wurden noch die beiden *U*-Röhren in einen Dewarschen Becher mit flüssiger Luft getaucht, um so die Spektralröhren möglichst von Dämpfen (Wasser, Fett, *Hg*) zu befreien. Zugleich tauchten die Röhren selbst zur Hälfte in ein Ölbad von 30—40^0.

Nachdem man nun die flüssige Luft während 6 Stunden hatte wirken lassen, wurden die beiden Spektralröhren kurz nacheinander an *ss* abgeschmolzen. Der Druck betrug dabei schätzungsweise weniger als 0,1 mm.

Beobachtungen.

Gleich nach dem Abschmelzen wurden die beiden Spektren unter Verwendung der oben beschriebenen Versuchsanordnung beobachtet. Es zeigte sich vor allem Stickstoff, Wasserstoff und spurenweise auch Quecksilber. Von der gelben Heliumlinie war nichts zu sehen. Die beiden Röhren wurden zunächst in Intervallen von einigen Tagen untersucht. Eine Verschiedenheit der beiden Spektren konnte dabei nicht beobachtet werden. Leider ließ sich die Vergleichung der beiden Röhren nicht lange fortsetzen, da die Vergleichsröhre schon nach einem Monat ohne besondere Veranlassung von einem Funken durchschlagen wurde. Bei dem verhältnismäßig hohen Widerstand der nach Salet mit äußeren Elektroden versehenen Röhren scheint man überhaupt diesem unliebsamen Vorkommnis häufiger ausgesetzt zu sein als bei den gewöhnlichen Geißlerschen Röhren. Auch unsere erste Spektralröhre mit Quecksilberfüllung wurde bei einem Vorversuch durchschlagen. Vielleicht, daß in dieser Beziehung die Röhren mit eingeschmolzenen Kapillaren, wie sie Lilienfeld (l. c.) mit Vorteil verwendet hat, haltbarer sind. Wir haben jedoch von der Anwendung dieser Röhrenform absehen müssen, um das Volumen nicht unnötig groß zu machen.

Um nun die Röhre nicht zu stark zu beanspruchen, wurde sie nur in größeren Intervallen (Wochen, Monate) untersucht. Es war wohl ein deutliches Hervortreten der *H*-Linien zu bemerken; dagegen konnten wir auch nach 10 Monaten keine Heliumlinie erkennen. In der Meinung, daß sich das entstandene Helium vielleicht im Glase okkudiert befinde, wurde die Röhre schließlich mehrmals im Luftbad auf 150—250^0 erhitzt, jedoch ohne den erwarteten Erfolg.

Vorliegende Arbeit ist am Physikalischen Institut der Universität Genf ausgeführt. Es sei uns auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. C. E. Guye für seinen vielfachen Rat und die gütige Überlassung der Hilfsmittel unseren Dank auszusprechen.

Diskussion der Versuchsergebnisse von H. Greinacher.

Wir haben somit bei keinem unserer Versuche eine Heliumbildung aus Polonium feststellen können. Dieses Ergebnis kann auf verschiedene Weise gedeutet werden. Zunächst konnte die entstandene Heliummenge zu gering zu einem spektralanalytischen Nachweis gewesen sein, indem auch nach 10 bezw. 11 Mo-

naten keine 2 Proz. Helium vorhanden waren. Dies konnte im speziellen daher rühren, daß die uns zur Verfügung stehende Poloniummenge weniger als $\frac{1}{1000}$ mg betrug.

Des weiteren hatten wir auch keine experimentellen Anhaltspunkte dafür, ob unsere Versuchsanordnung gerade die von Lilienfeld erreichte Empfindlichkeit hatte. Versuche darüber, bei wieviel Prozent Helium wir D_3 gerade noch sehen konnten, haben wir seinerzeit nicht mehr ausgeführt.

Um das Ausbleiben der Heliumlinien zu erklären, ließe sich ferner die Möglichkeit heranziehen, daß vielleicht ein Teil des entstandenen Gases okkludiert im Glase zurückgehalten wurde. In diesem Falle mußte dann die entwickelte Gasmenge scheinbar kleiner ausfallen, als nach der Berechnung zu erwarten war. Wir haben jedoch, wie erwähnt, das etwa okkludierte Gas durch Erhitzen frei zu machen versucht.

Die angeführten Erklärungsmöglichkeiten haben jedenfalls das für sich, daß sie mit den eingangs erwähnten Anschauungen über die α-Partikel in keinem Widerspruch stehen. Anders, wenn man annimmt, daß sich aus dem Polonium überhaupt kein Helium gebildet habe. In diesem Falle müßte man die Verallgemeinerung fallen lassen, daß die α-Partikel ohne Unterschied alle Heliumatome seien, man müßte vielmehr zugeben, daß die radioaktiven Substanzen auch andere gasförmigen Abspaltungsprodukte bilden können. Je nach dem Atomgewicht der ausgesandten α-Partikel würde dann das entwickelte Gas ein anderes sein.

Unsere Versuche können nun keineswegs als Beweis für diese Auffassung gelten, es dürfte jedoch immerhin von Interesse sein, diese Möglichkeit etwas näher zu beleuchten. Zunächst sei hier darauf hingewiesen, daß das Heliumatom gar nicht das kleinste Massenquantum darstellt, das wir kennen. Ist doch das Wasserstoffatom noch viermal leichter. Infolgedessen wird man auch nicht zum vornherein die Annahme machen können, daß die α-Teilchen aller radioaktiven Stoffe das willkürlich erscheinende Atomgewicht 4 haben. Die Vorstellung von der Gleichheit aller α-Partikel würde nur dann ohne weiteres plausibel sein, wenn man diese als Urquanten der Materie auffassen könnte.

Über die Frage, inwieweit man nun aber eine Verschiedenheit der α-Teilchen anzunehmen hat, sind erst in neuerer Zeit eingehendere Versuche ausgeführt worden. Rutherford und Hahn[1]) haben das Verhältnis von Ladung und Masse einer Reihe von α-Strahlenprodukten bestimmt, so für *RaA*, *C* und *F*, Aktinium *B* und Thorium *C*. Sie finden im Mittel den Wert $5 \cdot 10^3$ EME. Aus der Diskussion der Versuche schließen die genannten Autoren, daß wahrscheinlich alle α-Teilchen gleiche Masse besitzen. Unter der Annahme, daß die Ladung eines solchen Teilchens das elektrische Elementarquantum ist, ergibt sich dann die Masse desselben gleich derjenigen von 2 Wasserstoffatomen. Nun bildet sich aber aus dem Radium und Aktinium Helium, dessen Atomgewicht nicht 2, sondern 4 ist. Um mit dieser Tatsache in Einklang zu bleiben, müßte angenommen werden, daß die α-Partikel mit 2 Elektrizitätsquanten behaftet sind. Eine Erklärung der Heliumbildung läßt sich somit von dieser Seite nicht ohne einige Schwierigkeit geben, man müßte denn annehmen, daß das Atomgewicht des Heliums 2 sei.[1])

Ferner sei zur Frage, ob alle α-Partikel gleich sind, bemerkt, daß die genannten Autoren für das Verhältnis $\frac{\varepsilon}{m}$ bei den α-Partikeln verschiedener Substanzen Werte finden, die immerhin bis gegen 20 Proz. voneinander abweichen. Diese Unterschiede können einerseits den Versuchsfehlern zugeschrieben werden, andererseits wäre es doch denkbar, daß vielleicht eine, wenn auch geringe Verschiedenheit der Masse besteht.

In diesem Zusammenhang sei hier erwähnt, daß man nicht nur für die Masse, sondern auch für die Geschwindigkeit der verschiedenen α-Teilchen Werte von derselben Größenordnung gefunden hat. Die kleinste Geschwindigkeit besitzen die α-Partikel des eigentlichen Radiums mit $1{,}56 \cdot 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, die größte Thorium *C* mit $2{,}25 \cdot 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$. Das Verhältnis dieser beiden extremen Werte beträgt somit nur 1,44. Trotz dieser geringen Unterschiede wird jedoch die Geschwindigkeit der verschiedenen α-Partikel als charakteristisch für die betreffende Substanz betrachtet. Am besten ist dies daraus ersichtlich, daß jeder Substanz ein bestimmter Ionisierungsbereich (Reichweite, range) zukommt, indem die von ihr ausgehenden α-Strahlen je nach ihrer anfänglichen Geschwindigkeit die umgebende Luft bis zu verschiedenen Entfernungen zu ionisieren vermögen. Diese Entfernung, welche zwischen den Werten 3,5 cm (Radium, Uran) und 8,6 cm (Thorium *C*) variiert, bedeutet für jede Substanz eine Konstante, die in gleicher Weise, wie etwa die Halbierungs-

1) E. Rutherford, Phil. Mag. **12**, 348, 1906; E. Rutherford und O. Hahn, ib. **12**, 371, 1906.

1) Vergl. etwa die diesbezüglichen Ausführungen von Henry Wilde: On some Points of Chemical Philosophy involved in the Discovery of Radium and the Properties of its Combinations. Manchester 1906.

konstante, zur Identifizierung derselben dienen kann.

Will man nun auch in bezug auf die Masse der α-Teilchen noch eine gewisse Verschiedenheit zulassen, so erhebt sich die Frage, was für gasförmige Umwandlungsprodukte außer Helium etwa noch in Betracht kommen könnten. Obwohl es sich hier, bevor nicht weitere Versuche vorliegen, nur um Vermutungen handeln kann, dürften doch z. B. die Ausführungen von Strutt[1]) von Interesse sein, der auf das Vorkommen von Neon in radioaktiven Mineralien hinweist. Meigen[2]) geht noch weiter, indem er die Vermutung ausspricht, daß überhaupt die Gase der Argonfamilie (Argon, Krypton, Xenon) Produkte der radioaktiven Umwandlung sein könnten. Ferner könnte etwa noch der Wasserstoff in Betracht kommen. Wir haben allerdings auch bei unseren Versuchen ein allmähliches Hervortreten der *H*-Linien feststellen können. Allein, solange sich diese Wasserstoffentwicklung durch Spuren von Wasser oder okkludierten Wasserstoff in der Kupferplatte erklären läßt, können wir der Beobachtung keine andere Deutung geben.

Die Entscheidung der Frage, ob nun neben Helium noch andere gasförmige Umwandlungsprodukte radioaktiver Substanzen existieren, wird vorerst noch weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Erst nach Erweiterung unserer Kenntnis in dieser Hinsicht dürfte es möglich sein, die Anschauungen über die Natur der α-Partikel, welche gegenwärtig noch ziemlich auseinandergehen[3]), endgültig zu fixieren.

Schließlich sei noch bemerkt, daß man immerhin, auch wenn man die Gleichheit aller α-Partikel zunächst in Frage stellen will, nicht jede Verallgemeinerung aufzugeben braucht. Man könnte etwa annehmen, daß vorzugsweise die Emanationen Helium bilden. So außer der Radium- und Aktiniumemanation auch die Thoriumemanation. Letztere Annahme erscheint noch insbesondere dadurch gerechtfertigt, als überhaupt zwischen den Thor- und Aktiniumprodukten eine weitgehende Analogie besteht.[4]) Eine Heliumbildung aus Polonium wäre allerdings nach der zuletzt genannten Anschauung kaum zu erwarten, da dieser Körper keine Emanation besitzt. Es muß jedoch zunächst dahingestellt bleiben, ob nicht mit größeren Poloniummengen sich Helium nachweisen läßt, und das negative Ergebnis unserer Versuche dahin zu deuten ist, daß die entstandene Gasmenge zu gering war.

Heidelberg und Genf, Februar 1907.

(Eingegangen 29. März 1907.)

1) R. J. Strutt, Nature **75**, 102, 1906.

2) W. Meigen, Nature **73**, 389, 1906; Beiblätter **30**, 596, 1906.

3) B. B. Boltwood (diese Zeitschr. **8**, 97, 1907) nimmt eine Heliumbildung aus Radium- und Aktiniumprodukten, nicht aber aus Thorprodukten an.

4) O. Hahn, Phil. Mag. **12**, 244, 1906; diese Zeitschrift **7**, 557, 1906.

Gültigkeitsbedingungen des Gesetzes von Dulong und Petit.

Von Albert Wigand.

Das Dulong-Petitsche Gesetz von der Konstanz der Atomwärme ist für den Chemiker zur Bestimmung des Atomgewichts der festen Elemente ein unentbehrliches Hilfsmittel. Wie steht es aber mit seiner strengen Gültigkeit, da es doch offenbar so viele Ausnahmen davon gibt? Oder kommt ihm nur der Wert einer Regel zu, die zwar praktisch innerhalb gewisser Grenzen recht gut brauchbar ist, jedoch nicht den Anspruch erheben kann, ein exaktes Naturgesetz zu sein.

Derartige Zweifel tauchen hin und wieder auf und scheinen immer mehr an Boden zu gewinnen, je mehr neuere Untersuchungen zeigen, daß die spezifische Wärme gar keine Konstante ist, sondern für viele Körper je nach der Temperatur innerhalb weiter Grenzen schwankt. So bemerkt u. a. Hr. W. Nernst[1]): „Die Regel von Dulong und Petit scheint einen fast zufälligen Charakter zu besitzen und jedenfalls entfallen alle theoretischen Betrachtungen, die man an den Zahlenwert 6 für die Atomwärme geknüpft hat."

Die Sache liegt aber ganz anders, wenn man im Auge behält, unter welchen Einschränkungen dieses Gesetz aus der kinetischen Theorie der festen Körper abgeleitet wird[2]), und wie es dort in seiner prägnanten Formulierung lautet. Bei dem Versuche, es allgemeiner anzuwenden, stellen sich natürlich neben der großen Anzahl bestätigender Fälle auch Ausnahmen heraus.

Zunächst ist zu beachten, daß man für die festen Körper experimentell die spezifische Wärme bei konstantem Drucke (C_p) bestimmt. Aus der Theorie ergibt sich aber nur die Atomwärme bei konstantem Volumen:

$$A \cdot C_v = 6{,}012.$$

Für $A \cdot C_p$ läßt sich kein bestimmter Zahlenwert allgemein herausrechnen, da die Differenz $(C_p - C_v)$ meist nicht genügend bekannt ist, jedenfalls aber für verschiedene Elemente ver-

1) W. Nernst, Theoret. Chemie, 5. Aufl. 1906, S. 179.

2) F. Richarz, Sitzungsber. d. Physik. Ges. Berlin, 24. Febr. 1893; Wied. Ann. **48**, 708, 1893; **67**, 704, 1899; Naturw. Rdsch. **9**, 221 u. 237, 1894; **15**, 221, 1900; Limpricht-Festschr., Greifsw. 1900; Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg 1904, 61; 1905, 100.
A. Wigand, Inaug.-Diss. Marburg 1905; Ann. d. Phys. (4) **22**, 64 u. 99, 1907.

schiedene Werte hat. Also kann man schon deshalb nicht einen für alle Elemente gültigen genauen Zahlenwert von $A \cdot C_p$ erwarten.

Ferner ergibt sich aus der Richarzschen Theorie, daß Elemente mit kleinem Atomgewicht oder kleinem Atomvolumen, zumal aber wenn beides zusammenkommt, das Dulong-Petitsche Gesetz nicht befolgen können, daß ihre Atomwärmen zu klein ausfallen. Das Atomgewicht eines Elementes wird als unveränderliche Konstante angesehen. Das Atomvolumen jedoch nimmt mit steigender Temperatur infolge der thermischen Ausdehnung zu; folgt also, daß solche Elemente (von nicht zu kleinem Atomgewicht), die bei niedriger Temperatur wegen ihres zu kleinen Atomvolumens unter dem Normalwert der Atomwärme bleiben, bei höheren Temperaturen diesen Wert erreichen können.

Man kann also das Urteil über die Gültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes so aussprechen: Für jedes Element existiert ein Temperaturintervall, innerhalb dessen es dem Gesetze von Dulong und Petit annähernd gehorcht.[1]) Dieses Gültigkeitsintervall ist dadurch charakterisiert, daß sich innerhalb desselben die spezifische Wärme mit der Temperatur nur wenig ändert, während sie oberhalb und unterhalb der Grenzen mit steigender Temperatur rasch zunimmt.

Die hier angeführte Theorie von Hrn. F. Richarz hat vor anderen Erklärungen des Atomwärmengesetzes wesentliche Vorzüge: Sie begründet das Dulong-Petitsche Gesetz und den Zahlenwert seiner Konstante unter ganz allgemeinen Annahmen über die Art der Atombewegung und erklärt vor allem die Abweichungen, wie man es u. a. auch von Winkelmann in der neuen Auflage seines Handbuches[2]) richtig dargestellt findet.

Die Richarzsche Ableitung beschränkt sich aber auf die Betrachtung der schwingenden Atome und läßt den etwaigen Einfluß des **Äthers** und der **Elektronen** für die Erklärung der spezifischen Wärme unberücksichtigt. Den Ausgangspunkt jener Ableitung bildet der Wert der Atomwärme eines einatomigen Gases. Nun hat Hr. M. Planck in seiner Theorie der Strahlung (Leipzig 1906) auf S. 147 aus dem Gleichgewicht der Energie zwischen Äther und ponderabeln Atomen denselben Wert für die Atomwärme eines einatomigen Gases abgeleitet, wie Hr. F. Richarz aus der kinetischen Gastheorie. Für diese grundlegende Beziehung war also das, was an dem Gedanken von Hrn. P. Rohland[1]), das Dulong-Petitsche Gesetz durch die Wechselwirkung zwischen Äther und Atomen zu begründen, richtig ist, schon im voraus ausgeführt. Aber die Auffassung von Hrn. Rohland, daß die Größe der Moleküle sehr klein sei im Vergleich mit ihrem gegenseitigen Abstande, ist nach den Resultaten der modernen Volumtheorie nicht mehr zulässig[2]); die Moleküle bilden keineswegs ein weitmaschiges Gewebe.

Ganz anderes Interesse hat die Frage, ob nicht in festen Körpern die Energie der neben den Atomen noch vorhandenen Elektronen einen wesentlichen Beitrag liefert zur spezifischen Wärme. Dies Problem hängt innig zusammen mit der Frage nach einem gesetzmäßigen Zusammenhange zwischen der spezifischen Wärme und dem Wärmeleitvermögen eines festen Körpers.

Stellen wir uns nach der üblichen Auffassung (z. B. in der Drudeschen Theorie der optischen Erscheinungen und der Elektrizitätsleitung in Metallen), in den festen Körpern sowohl schwingungsfähige, mit den Atomen verbundene Elementarquanten als auch frei bewegliche Elektronen vor, so haben wir es in Isolatoren vornehmlich mit den ponderablen Atomen und den schwingungsfähigen Elementarquanten zu tun; in metallischen Leitern kommen dagegen mehr die freien Quanten in Frage. Es wäre nun denkbar, daß die Gesamtenergie des festen Körpers, wie sie sich nach der bisher üblichen Betrachtung ergab, durch Mitberücksichtigung dieser Elektronengattungen modifiziert werden müßte.

Für Isolatoren hat kürzlich Hr. A. Einstein[3]) aus der Planckschen Theorie der Strahlung in Verbindung mit der molekular-kinetischen Theorie der Wärme ein interessantes Resultat abgeleitet. Er nimmt mit Drude an, daß die Atomionen es sind, denen die optischen ultraroten Eigenfrequenzen ($\lambda > 4{,}8\,\mu$) zugeschrieben werden müssen, während die ultravioletten Eigenfrequenzen ($\lambda < 4{,}8\,\mu$) durch die schwingungsfähigen Elektronen verursacht werden. Bei gewöhnlicher Temperatur tragen nun die schwingungsfähigen Elektronen zur spezifischen Wärme nicht merklich bei, wohl aber die Atomionen. Hr. Einstein findet in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß deutliche Abweichungen vom Normalwerte der Atomwärme bei gewöhnlicher Temperatur dann auftreten, wenn der betreffende Stoff eine optische ultrarote Eigenfrequenz aufweist, für die $\lambda < 48\,\mu$. Der umgekehrte Schluß von der ano-

1) Vgl. H. F. Weber, Pogg. Ann. **154**, 367, 553, 1875. Lothar Meyer, Mod. Theor. d. Chemie 1884, S. 95. A. Wigand, Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg 1906, 185.

2) A. Winkelmann, Handb. d. Physik 2. Aufl., Bd. III., S. 189—190, 1906.

1) P. Rohland, diese Ztschr. **7**, 832, 1906.

2) Vgl. J. Traube, Ann. d. Phys. **22**, 519, 1907.

3) A. Einstein, Ann. d. Phys. **22**, 180 u. 800, 1907.

malen Atomwärme auf die Existenz einer ultraroten Eigenfrequenz ist jedoch nicht zwingend; denn neben positiven und negativen Atomionen muß man auch ungeladene Atome als Träger der Wärme in Isolatoren annehmen.

In Metallen hat man sich (nach Giese, Riecke und Drude) außer den bisher betrachteten Verschiebungselektronen noch die frei beweglichen Leitungselektronen zu denken, und es ist a priori nicht abzuweisen, daß auch von ihrer Seite die spezifische Wärme einen Zuwachs erhalten könnte. Die freien Quanten bewegen sich progressiv wie Gasmolekeln; es könnte also sein, daß ihre Bewegungsenergie zur spezifischen Wärme beiträgt. Ihre Anzahl ist jedoch wahrscheinlich klein gegen die Zahl der Atome, so daß ihr Beitrag zur spezifischen Wärme jedenfalls nur von untergeordneter Bedeutung sein kann. Im Marburger Physikalischen Institute hat Hr. O. Richter[1]) auf Veranlassung von Hrn. Prof. Richarz Untersuchungen der spezifischen Wärme von Legierungen gemacht, um einen Entscheid in dieser Frage herbeizuführen. Es gibt Legierungen, deren thermisches und elektrisches Leitvermögen bei bestimmten Mengenverhältnissen der Komponenten stark von der Mischungsregel abweicht. Selbst in diesen ihren Abweichungen erfüllen sie jedoch ziemlich gut das Wiedemann-Franzsche Gesetz der Proportionalität zwischen thermischem und elektrischem Leitvermögen (A. Matthiessen, F. A. Schulze[2])). Die spezifische Wärme zeigt aber nach Hrn. Richters Messungen für die betreffenden Zusammensetzungen keinerlei Anomalie, die mit der abweichenden Leitfähigkeit in Zusammenhang gebracht werden könnte. Offenbar haben die Leitungselektronen, von deren Anzahl und Beweglichkeit ja das Leitvermögen, thermisches sowohl wie elektrisches, abhängt, für bestimmte Mengenverhältnisse der Komponenten beim Zusammenschmelzen der Legierung eine Veränderung erfahren, die eine starke Abweichung des Leitvermögens von der Mischungsregel zur Folge hat. Diese Veränderung der freien Elektronen[3]) übt aber auf die spezifische Wärme keinen (oder nur einen untergeordneten) Einfluß aus.

Hier sei noch ein Zusammenhang erwähnt, den Hr. F. Streintz[4]) zwischen den Temperaturabhängigkeiten des elektrischen Widerstands und der Atomwärme konstatiert hat. Bei Elementen von großem Atomgewichte (etwa > 100) ist der Temperaturkoeffizient des Widerstands um so größer, je größer das Atomgewicht ist. Andererseits zeigt die Atomwärme nach F. Richarz[1]), U. Behn[2]) u. a. das umgekehrte Verhalten; sie ist um so unabhängiger von der Temperatur, je größer das Atomgewicht ist. Die gemeinsame Ursache ist jedenfalls in der Größe des Atomgewichts und nicht in einer Eigenschaft der Elektronen zu suchen, so daß sich auch aus der Streintzschen Beziehung ein Zusammenhang zwischen den Leitungselektronen und der spezifischen Wärme nicht folgern läßt.

1) Vgl. dessen in kurzem erscheinende Dissertation.
2) A. Matthiessen, Pogg. Ann. **110**, 190, 1860; F. A. Schulze, Habilitationsschrift, Marburg 1902; Ann. d. Phys. **9**, 555, 1902. Vgl. dazu R. Schenck, diese Zeitschrift **8**, 239, 1907; J. Koenigsberger, diese Zeitschr. **8**, 237, 1907.
3) Nach Hrn. R. Schencks Anschauungen und Berechnungen ist die Zahl der Elektronen in Legierungen nicht kleiner als in reinen Metallen; wohl aber hat ihre Beweglichkeit abgenommen infolge der Zunahme des Reibungswiderstandes bei der Mischung.
4) F. Streintz, Ann. d. Phys. **8**, 847, 1902.

1) F. Richarz, Wied. Ann. **48**, 713, III, 1893.
2) U. Behn, Wied. Ann. **66**, 237, 1898; Ann. d. Phys. **1**, 257, 1900.

Marburg i. H., Physikalisches Institut, 3. April 1907.

(Eingegangen 5. April 1907.)

Objektive Kombinationstöne an der singenden Bogenlampe.

Von E. Waetzmann.

Erklingen vor dem Mikrophon, welches zu dem Schaltungskreis einer singenden Bogenlampe gehört, gleichzeitig zwei Primärtöne, so gibt der Flammenbogen nicht nur diese beiden Töne wieder, sondern auch einige ihrer Kombinationstöne; besonders stark in der Regel den Differenzton erster Ordnung. Diese Kombinationstöne werden nun durch passend abgestimmte Resonatoren verstärkt. Damit ist bewiesen, daß sie objektiv sind, d. h. daß in der aus den beiden Primärtonwellen resultierenden Schwingungsbewegung der Luft ihnen entsprechende Komponenten enthalten sind.

Es fragt sich nun, wo die objektiven Kombinationstöne entstehen, ob in dem Flammenbogen oder vielleicht schon in der Mikrophonmembran. Nach Untersuchungen K. L. Schaefers[1]) und E. Waetzmanns[2]) über Kombinationstöne von schwingenden Membranen liegt es nahe, das letztere anzunehmen. Jedoch läßt sich nachweisen, daß die Mikrophonmembran zum mindesten nicht der alleinige Entstehungsort der objektiven Kombinationstöne ist, sondern daß dieselben auch in dem Flammenbogen der Bogenlampe zustande kommen. Schaltet man nämlich dem ersten Mikrophon noch ein zweites parallel und verteilt die beiden Primärtonquellen auf die beiden Mikrophone, so er-

1) K. L. Schaefer, Ann. d. Physik **17**, 572, 1905.
2) E. Waetzmann, Ann. d. Physik **20**, 837, 1906.

gibt der Flammenbogen auch noch objektive Kombinationstöne. Die beiden Mikrophone befanden sich dabei in verschiedenen Zimmern, so daß eine Einwirkung beider Primärtöne auf eine Membran ausgeschlossen war. Natürlich ist jetzt die Übertragung der Primärtöne auf den Flammenbogen eine sehr viel schlechtere, da für jede Oszillation zwei Schwingungskreise zur Verfügung stehen, der Hauptkreis und der zu dem anderen Mikrophon. Infolgedessen ist das ganze Phänomen sehr viel undeutlicher, aber doch noch deutlich genug, daß das oben Gesagte konstatiert werden konnte.

Was den Versuch interessant macht, ist seine Beziehung zur Helmholtzschen Theorie der Kombinationstöne. Ich halte ihn für eine Bestätigung derselben, indem die Grundbedingungen der Helmholtzschen Theorie, nämlich Schwingungsamplituden von endlicher Größe und unsymmetrische Elastizität des schwingenden Mediums, an dem Flammenbogen wohl sicher erfüllt sind. Deshalb war auch der Nachweis wichtig, daß in dem Flammenbogen wirklich objektive Kombinationstöne entstehen können.

Breslau, Physik. Institut, März 1907.

(Eingegangen 15. März 1907.)

Über die physikalischen Eigenschaften von Emulsionen, insbesondere über deren Beziehung zu den kristallinischen Flüssigkeiten.

Von Emil Bose.

Die Herren Eichwald und Schenck sowie Bühner haben bekanntlich an einer Reihe sogenannter kristallinischer Flüssigkeiten sprungweise Änderungen der inneren Reibung beim Übergange vom trübflüssigen in den isotropflüssigen Zustand beschrieben.[1]) Sie benutzen diese zweifellos höchst eigenartigen Erscheinungen alsdann insbesondere, um der Tammannschen Emulsionstheorie der kristallinischen Flüssigkeiten entgegenzutreten, indem durch Ausflußversuche an zwei binären Gemischen oberhalb und unterhalb der Klärungstemperatur gezeigt wird, daß bei diesen beiden Gemischen ähnliche „sprungweise" Änderungen der Reibung in der Nähe des Klärungspunktes nicht eintreten.

In der Darstellung der genannten Autoren empfängt man nun fast den Eindruck, als ob es sich hier um ein experimentum crucis gegen die Emulsionstheorie handle, daß nämlich die letztere ohne weiteres abzulehnen sei, da derartig unstetige Änderungen wie beim Übergange vom trübflüssigen zum isotropflüssigen Zustand keinenfalls durch die Emulsionstheorie erklärbar seien. Es ist nun der Zweck dieser Zeilen, in Kürze zu zeigen, daß diesem auf den ersten Blick sehr schlagenden Grunde gegen die Emulsionstheorie nicht das Gewicht zukommt, welches die Herren Schenck und Eichwald ihm beilegen, und zwar einfach deshalb, weil die wenigen an Emulsionen ausgeführten Versuche das Verhalten derselben bezüglich der inneren Reibungserscheinungen keineswegs vollständig zu beschreiben geeignet sind.

Es liegt mir übrigens, wie ich vielleicht zur Wahrung meines persönlichen Standpunktes hinzufügen darf, vorerst fern, parteinehmend in den Streit der Meinungen über die kristallinischen Flüssigkeiten eingreifen zu wollen, da mir zumal nach der optischen Seite hin die Sachlage noch nicht ausreichend geklärt erscheint, um mit einiger Sicherheit zu einwandfreier theoretischer Auffassung des Tatsachenmateriales kommen zu können. Nur eine streng kritische Würdigung aller Argumentationen zugunsten der einen wie der anderen Auffassung erscheint mir zurzeit dringend notwendig.

Es dürfte sich übrigens aus dem folgenden ergeben, daß die inneren Reibungserscheinungen der Zwei-Phasensysteme auch über das Bereich der Streitfrage um die kristallinischen Flüssigkeiten hinaus manches Interessante darbieten.

Den Effekt des Überganges von der homogenen Flüssigkeit zur Emulsion auf die Ausflußzeit durch Kapillaren können wir uns in zwei Anteile zerlegen, deren einer dem Einfluß der suspendierten Tröpfchen Rechnung trägt, während der andere der veränderten Zusammensetzung des Trägers der suspendierten Phase zu verdanken ist.

Was den Einfluß der suspendierten Tröpfchen betrifft, so stellt die Frage hiernach, wenn sie gründlich behandelt werden soll, eine praktisch nicht ganz einfach zu erforschende, theoretisch aber außerordentlich schwierige, hydrodynamische Frage dar. Zwar ist das Strömen einer homogenen Flüssigkeit in engen Röhren, solange das Poiseuillesche Gesetz gültig ist, verhältnismäßig einfach, sobald aber statt der homogenen Flüssigkeit ein Medium vorhanden ist, welches in großer Zahl Tröpfchen enthält, deren Durchmesser nicht unendlich klein ist gegenüber dem der durchflossenen Röhren, bereitet die mathematische Behandlung der Frage unüberwindliche Schwierigkeiten. Jedes einzelne der kleinen Kügelchen, daß sich nicht axial in der Röhre bewegt, rollt nämlich, indem es an der der Wandung näheren Seite zurückbleibt; dazu kommen Kräfte, welche das Tröpfchen der Achse zu nähern bestrebt sind. Die vollständige Behandlung der Bewegung einer ein-

1) E. Eichwald, Inauguraldissertation. Marburg 1905. R. Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. Leipzig, W. Engelmann. 1905. C. Bühner, Inauguraldissertation. Marburg 1906.

zelnen Kugel in einer Poiseuilleschen Strömung dürfte aber schon auf erhebliche Schwierigkeiten stoßen. An die strenge Durchführung der hydrodynamischen Theorie für eine strömende Emulsion aber ist vorderhand wohl nicht zu denken.

Nur soviel läßt sich ohne weiteres überlegen. Der Poiseuillesche Strömungszustand stellt einen Optimumzustand dar, der mit einem bestimmten Energieverlust durch Reibung das Größtmögliche an Durchströmung erreicht. Jede Störung des Poiseuilleschen Zustandes und jedes Einbringen suspendierter Teilchen ruft eine Vergrößerung des Energieverlustes hervor. Solange die Teilchengröße klein gegen den Kapillardurchmesser ist, ist die so hervorgerufene Vermehrung der Reibung zu vernachlässigen.[1])

Nun hat aber im allgemeinen jede Emulsion das Bestreben, sich weiter räumlich zu entmischen. Die zunächst außerordentlich kleinen Tröpfchen der suspendierten Phase vereinigen sich im Laufe der Zeit zu immer größeren.

Demnach kann man, genau genommen, nicht von einer Reibungskonstanten einer Emulsion sprechen, wenn nicht gleichzeitig noch Angaben zur Festlegung einer bestimmten relativen Größe der Tröpfchen gegenüber dem Kapillardurchmesser etc. gemacht werden. Im allgemeinen wird man mit wachsendem Alter der Emulsion ein Zunehmen der Ausflußzeit zu erwarten haben.

Die Untersuchung des Einflusses der Teilchengröße ist an Emulsionen nur in beschränktem Maße möglich, da diese sich diesbezüglich fortgesetzt verändern. Zum genaueren Studium derselben ist es nötig, Suspensionen mit unveränderlicher Teilchengröße zu verwenden. Z. B. ist es mittels des Kühnschen Schlemmzylinders oder ähnlichen zu derartigen Zwecken konstruierten feineren Anordnungen verhältnismäßig leicht möglich, aus reinem feingepulvertem Quarz Fraktionen auszuschlemmen, deren mittlerer Korndurchmesser mit ziemlicher Genauigkeit bekannt ist; in Bromoform-Alkoholgemisch passender Zusammensetzung lassen sich die Teilchen unter Zuhilfenahme eines Thermostaten in verschlossenen Reibungsröhrchen lange schwebend halten. Hier wie namentlich an Emulsionen lassen orientierende Versuche leicht erkennen, daß der Einfluß **sehr** kleiner suspendierter Teilchen in nicht allzu großen Mengen die Ausflußzeit des suspendierenden Mediums nur in **sehr** geringem Grade vergrößert. Demnach wird, wofern die Reibung mit der Zusammensetzung des Gemisches stark variiert, die Änderung der Ausflußzeit bei der Emulsionsbildung wesentlich nur der **veränderten Zusammensetzung des suspendierenden Mediums** zuzuschreiben seien.

1) Das steht auch im Einklang mit dem Befunde von K. Beck und K. Ebbinghaus, Ztschr. f. phys. Chem. **58**, 409, 1907.

Als Beleg für den **überwiegenden** Einfluß der Zusammensetzung des suspendierenden Mediums auf die Ausflußzeit sei insbesondere auf den Versuch **Eichwalds** an Phenol-Wasseremulsion hingewiesen, wo die Emulsion niedrigere Ausflußzeiten zeigt, als die nicht entmischte klare Flüssigkeit bei den gleichen Temperaturen zeigen würde, denn die rückwärts verlängerte Kurve der Ausflußzeiten der homogenen Flüssigkeit verläuft oberhalb der Kurve für die Emulsionen. Es überwiegt also die Abnahme der Ausflußzeit mit steigendem Wassergehalt in der Hauptphase der Emulsion über den zweifellos stets hemmenden Einfluß der suspendierten Tröpfchen.

Aus diesen Betrachtungen folgt, daß es zur annähernden Orientierung über die bei Emulsionsbildung auftretenden Viskositätsänderungen in erster Linie genügt, vom Einfluß der suspendierten Phase abzusehen und die Viskositäten der einzelnen gesättigten Phasen zu verfolgen. Legen wir nun verschiedene Formen der Viskositätsisothermen und verschieden gestaltete Grenzkurven des Zweiphasengebietes zugrunde, so werden wir uns durch deren Kombination einen Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten bilden können.

Verfährt man in dieser Weise, so merkt man bald, daß die von Herrn **Eichwald** beobachteten Fälle nur zwei Typen repräsentieren, aber bei weitem nicht das Bereich der zahlreichen Möglichkeiten erschöpfen.

Zu möglichst prägnanten Erscheinungen bei der Emulsionsbildung muß, wenn wir der Einfachheit halber zunächst geradlinige Isothermen für die Ausflußzeiten als Funktion der Zusammensetzung annehmen, ein binäres System führen, dessen einzelne Komponenten möglichst verschiedene Viskositäten besitzen. Für solche Fälle sind z. B. charakteristische Beispiele[1]) bei unbegrenzt mischbaren Flüssigkeiten

Wasser — Milchsäure,
Viskosität der reinen Komponenten ca. 1 : 45,
Wasser — Glykol:
Viskosität der reinen Komponenten ca. 1 : 20.

Gegenüber solchen Verschiedenheiten fallen die Unterschiede im spezifischen Gewicht kaum mehr wesentlich ins Gewicht; wir wollen daher stets nur mit Ausflußzeiten (unter sonst vergleichbaren Umständen) operieren und solange wir der Einfachheit halber geradlinige Isothermen wählen, deren zwei Scharen zugrunde legen, denen Verhältnisse der Ausflußzeit wie 1 : 2 und wie 1 : 20 für die reinen Komponenten entsprechen.

Figur 1 zeigt diese beiden geradlinig angenommenen Scharen von Isothermen für die Ausflußzeit als Funktion der Zusammensetzung. Die Temperaturbezifferung der Isothermen ist willkürlich von 0 bis 80° gewählt worden und die

1) Dunstan, Zeitschr. f. phys. Chemie **51**, 732, 1905.

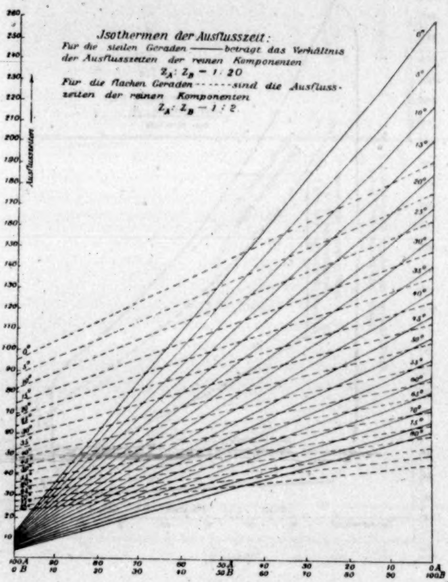


Fig. 1.

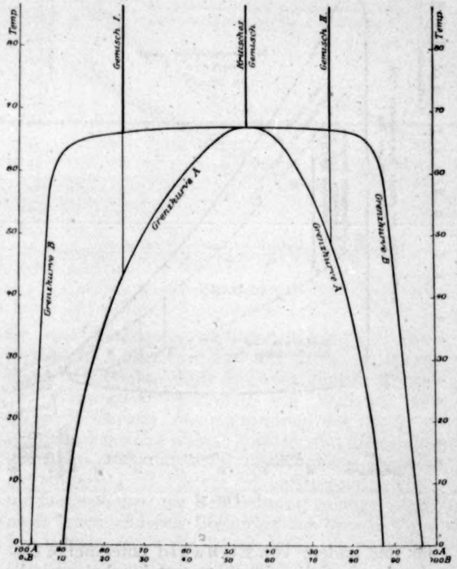


Fig. 2.

Abstände der von 5 zu 5° gezeichneten Geraden entspricht einer in praxi am meisten vorkommenden Abnahme der Ausflußzeit von ca. 2 Proz. pro 1° Temperaturanstieg.

Figur 2 zeigt ein paar Grenzkurven des Zweiphasengebietes, welche ebenfalls der Konstruktion von Fig. 3 und 4 zugrunde gelegt worden sind. Die eine derselben (Grenzkurve A) entspricht etwa dem Falle der Phenol-Wassergemische, die andere der Form nach etwa dem System Triäthylamin-Wasser, wo sie allerdings für einen unteren Klärungspunkt beobachtet ist.

Aus Gründen der Einfachheit der Zeichnung habe ich das Maximum der Kurve bezüglich der kritischen Lösungstemperatur und der Zusammensetzung des kritischen Gemisches in beiden Fällen an dieselbe Stelle gelegt.

Für jede dieser beiden Grenzkurven können wir nun die Kurve der Ausflußzeiten für die einzelnen gesättigten Phasen konstruieren. Diese Konstruktion ist in Fig. 3 für Grenzkurve A, in Fig. 4 für Grenzkurve B durchgeführt. Zu jeder Temperatur ergeben sich zwei Ausflußzeiten, nämlich je eine für die zähflüssigere und die dünnflüssigere Phase. Mit steigender Temperatur nähern sich diese beiden Kurvenäste einander und gehen bei der kritischen Lösungstemperatur stetig ineinander über. Sind die Ausflußzeiten der reinen Komponenten nicht zu verschieden voneinander (1 : 2), so verlaufen die beiden Äste auch bei tiefen Temperaturen einander ziemlich nahe, bei sehr verschiedenen Ausflußzeiten (1 : 20) dagegen gehen sie vom kritischen Lösungspunkt an gleich energischer auseinander.

Einem ungesättigten, d. h. über seine Klärungstemperatur erwärmten Gemisch, z. B. der Zusammensetzung I oder II (Fig. 2), kommen Ausflußzeiten zu, die rechts von dem Kurvenzuge liegen. Lassen wir ein solches Gemisch von höheren Temperaturen aus sich abkühlen, so wird die Ausflußzeit in normaler Weise längs einer Kurve (in der Pfeilrichtung) ansteigen, bis die Sättigungskurve erreicht ist, weiter hin wird dann die Ausflußzeit annähernd längs der anstoßenden Grenzkurve sich ändern. In außergewöhnlichen Fällen, auf deren Erörterung wir aber hier nicht eingehen wollen, kann ev. sogar ein sehr steiles Übergehen der Ausflußzeiten zu der anderen Grenzkurve stattfinden.

Einem Verlauf längs dem Kurvenzuge $\alpha\beta\gamma$ (Fig. 3) entspricht z. B. das schon erwähnte Beispiel Eichwalds für Phenol-Wasser mit einem nach oben vorspringenden Knick bei β. Auch

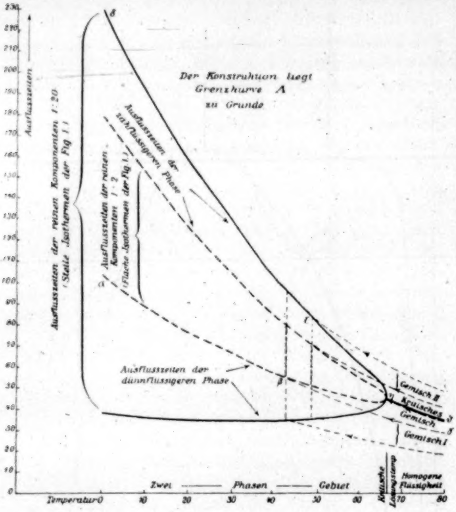


Fig. 3.

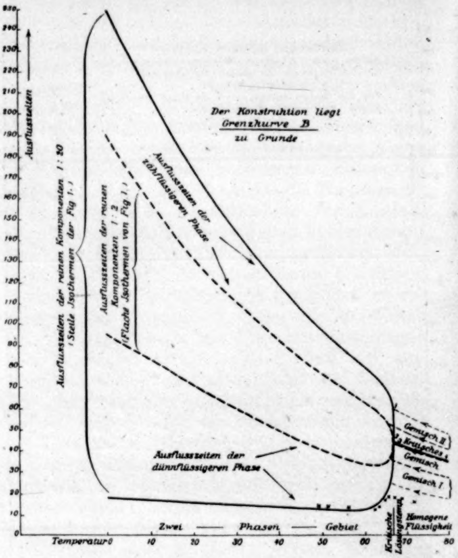


Fig. 4.

für das andere von Eichwald untersuchte Gemisch, ein Schwefelkohlenstoff-Alkoholgemisch, finden wir den charakteristischen Kurventyp in derselben Figur (3), nämlich $\delta\varepsilon\zeta$ mit nach unten vorspringendem Knick. Unsere Kurven geben also ohne weiteres von dem Zusammenhange der Eichwaldschen Beobachtungen Rechenschaft.

Kühlen wir das homogene kritische Gemisch von höheren Temperaturen aus ab, so treffen wir gerade bei der kritischen Lösungstemperatur auf den Kurvenzug für die gesättigten Phasen; hier besitzt dieser aber einen unendlich großen Differentialquotienten nach der Temperatur, steigt daher vertikal an, und deshalb sind in diesen Fällen die Knicke besonders ausgeprägt. Sind die Viskositäten der Komponenten stark verschieden, so muß ein beinahe sprungweises Ansteigen oder Abfallen der Ausflußzeit stattfinden.

Bisher haben wir nur den Fall der Grenzkurve A (Fig. 3) behandelt, wo die Komponenten stets relativ leichtlöslich ineinander sind. Nehmen wir aber den Fall der Grenzkurve B (Fig. 4), wo die beiden Komponenten schon wenige Grade unterhalb der kritischen Lösungstemperatur weitgehend entmischt sind, so werden die Erscheinungen erheblich prägnanter. Dann erhalten wir aber direkt Verhältnisse, die in dem Maßstabe der Herren Schenck und Eichwald gezeichnet, auch deren quasi-unstetige Vorgänge bei der Klärung anisotroper Flüssigkeiten darzustellen geeignet sind. Zum Belege hierfür habe ich unter Einhaltung des gleichen Temperaturmaßstabes lediglich unter passender Wahl des Ausflußzeitenmaßstabes die Beobachtungen Eichwalds an p-Azoxyanisol in Figur 4 eingezeichnet, deren Lage derart typisch sich den hier auftretenden Möglichkeiten anreiht, daß ein besonderer Kommentar sich erübrigt. In ähnlicher Weise ließen sich vom Standpunkte der Emulsionstheorie auch die quasi-sprungweisen Erscheinungen, die bei anderen Substanzen beobachtet wurden, erklären. Die charakteristische Reibungskurve beim p-Azoxybenzoesäureäthylester (Eichwald) mit scharfem Knick ohne Sprung würde etwa einem Falle entsprechen, der sich durch den Kurvenzug 1, 2, 3, 4 (Fig. 4) charakterisieren ließe. Die wenigen am Cholesterylbenzoat vorliegenden Beobachtungen könnten einem Kurvenzuge $\delta\varepsilon\eta\vartheta$ (Fig. 3) entsprechen.

Schon die bisherigen Diagramme und die ihnen zugrunde gelegten äußerst einfachen Annahmen (geradlinige Isothermen und prägnante Grenzkurve, d. h. geringe gegenseitige Löslichkeit im Entmischungsgebiet) würden genügen, um die Reibungsanomalien der kristallinischen Flüssigkeiten mit der Emulsionstheorie in Einklang zu bringen; ja sie setzen sogar die ver-

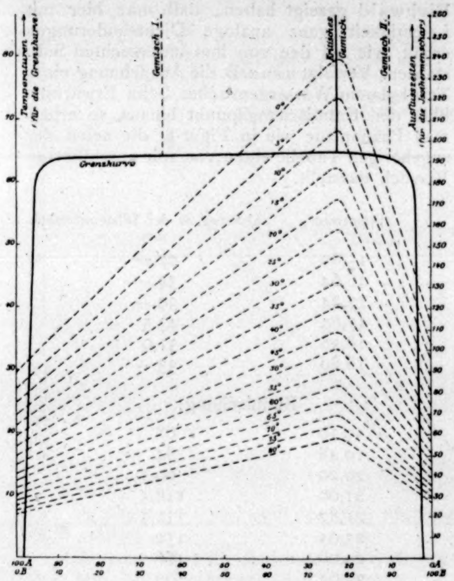


Fig. 5.

schiedenen Kurventypen in Beziehung zueinander.

Die eigenartigen Reibungsverhältnisse, welche bei Entmischung binärer Systeme eintreten können, sind aber hiermit keineswegs erschöpft und lassen sich auch nicht in einer kurzen Darlegung vollständig behandeln; hier hätte vielmehr eine umfassende Experimentalarbeit einzusetzen, um an unzweifelhaften Emulsionen die verschiedenen Fälle in möglichst typischen Beispielen aufzusuchen. Nur auf einen besonders charakteristischen Fall will ich noch hinweisen, der sich voraussehen läßt, wenn sich eine Isothermenschar mit ausgeprägtem Maximum, mit einer schroffen Grenzkurve ähnlich B (Fig. 2) kombiniert. Die Isothermenschar (Fig. 5) entspricht etwa dem Falle, wie er von Dunstan[1]) beim System Essigsäure—Wasser beobachtet worden ist. In dieselbe Figur habe ich eine scharfe Grenzkurve eingezeichnet, welche der Konstruktion in Figur 6 zugrunde gelegt ist.

Die Reibungsverhältnisse der homogenen Flüssigkeiten und der gesättigten Phasen sind in Figur 6 dargestellt. In diesem Falle erhält man beispielsweise auch für die zähflüssige Phase der Emulsion kleinere Ausflußzeiten als

1) Zeitschrift f. phys. Chemie **49**, 590, 1904.

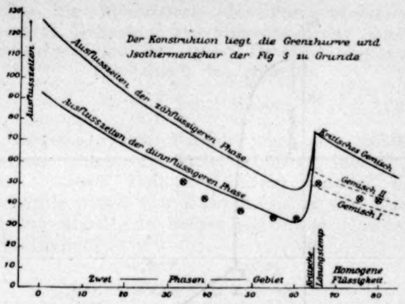


Fig. 6.

für das homogene kritische Gemisch. Der Kuriosität halber zeichne ich auch in diese Kurve die Punkte einer Eichwaldschen Kurve (für p-Azoxyanisolphenetol) ein, trotzdem zu deren Erklärung das Diagramm der Figur 4 schon ausreichend wäre. Leider sind hier nicht wie beim p-Azoxyanisol oder beim p-Diacetoxystilbenchlorid, Punkte des aufsteigenden Verbindungsstückes zur Beobachtung gelangt, aber nach jenen anderen Beispielen für dessen Vorhandensein ist wohl kaum daran zu zweifeln, daß sich dies Stück auch beim p-Azoxyanisolphenetol beobachten ließe. Übrigens hat auch Bühner[1]), der neuerdings die Arbeit Eichwalds fortgeführt hat, an Anisaldazin ebenfalls das aufsteigende Kurvenstück in das Bereich seiner Beobachtungen bekommen.

Im Anschluß an diese Betrachtungen möchte ich noch darauf hinweisen, daß sich in ganz analoger Weise, wie es hier für die scheinbar sprungweisen Änderungen der Viskosität geschehen ist, mit ähnlichen einfachen Annahmen die scheinbar sprungweisen Änderungen in der Dichte beim Übergange von trüber Flüssigkeit zu isotroper Flüssigkeit erklären, so daß auch diese als Gegenbeweis gegen die Emulsionstheorie nicht aufrecht zu erhalten sind. Ich will dies jedoch hier nicht eingehender ausführen, sondern nur darauf hinweisen, daß bei der Erklärung der Dichteanomalien auch leicht dem Umstande Rechnung getragen werden kann, daß die beiden hypothetischen Phasen der Emulsion genau oder wenigstens ziemlich nahe das gleiche spezifische Gewicht haben müßten. Findet beim Mischen der reinen Komponenten eine kleine Dilatation statt, so erhält man bei scharfen Grenzkurven ähnlich B Kurven für den Verlauf der Dichte als Funktion der Temperatur, die in der Nähe des Klärungspunktes die Form $\alpha\beta\gamma\delta$ haben (Fig. 7)

1) Bühner, Inaugural-Dissertation. Marburg 1906.

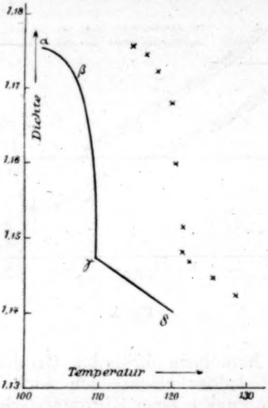


Fig. 7.

mit Abrundung bei β und scharfer Ecke bei γ. Zum Vergleich zeichne ich die Beobachtungspunkte Eichwalds an *p*-Azoxybenzoesäureäthylester in dessen eigenem Maßstabverhältnis daneben, wobei ich nicht umhin kann, meiner Verwunderung darüber Ausdruck zu geben, wie der Beobachter in diese Punktreihe einen zweiten scharfen Knick hineinzubringen sich hat entschließen können. Auch bei den anderen untersuchten Fällen passen die Beobachtungswerte sich mindestens ebensogut, wenn nicht besser, einer Kurvenform analog Figur 7 wie einer solchen mit zwei scharfen Knicken an. Ein einfacher dilatometrischer Versuch an einem sich entmischenden binären System würde auch Herrn

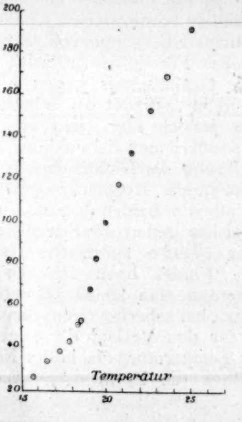


Fig. 8.

Eichwald gezeigt haben, daß man hier mit Leichtigkeit ganz analoge Dichteänderungen erhält, wie bei den von ihm untersuchten Substanzen. Verfolgt man z. B. die Ausdehnung eines Triäthylamin-Wassergemisches beim Erwärmen über den Entmischungspunkt hinaus, so erhält man Phänomene wie in Figur 8, die nebst der zugehörigen Tabelle einen von mir ausgeführten Versuch darstellt.

Temperatur	Ablesung an der Dilatometerskala mm
15,80	27,—
16,64	34,—
17,24	39,—
17,84	43,5
18,58	51,0
18,80	53,—
Entmischung:	
19,10	68
19,48	84
20,20	99,5
21,06	118,5
21,82	132,5
23,05	152
24,00	168
25,62	190

Zum Schluß noch eine Bemerkung zu den kalorischen Erscheinungen bei der Emulsionsbildung.

Bühner beschäftigt sich in seiner Arbeit mit den Beobachtungen von Rotarski und Zemčužny[1]), welche aus dem Fehlen charakteristischer Anzeichen in den Abkühlungskurven anisotroper Flüssigkeiten auf Vorliegen von Emulsionen schließen wollen. Es ist eine Kleinigkeit, zu zeigen, daß auch die Emulsionsbildung charakteristische Abkühlungskurven ergibt, wie Figur 9, Kurve I und II, zeigt, die an einer Mischung von ca. gleichen Mengen Phenol und Wasser aufgenommen sind. Hier geben zwei Versuche in vorzüglicher Übereinstimmung einen Knick bei der Entmischungstemperatur, trotzdem die Entmischung bei diesem Systeme keineswegs schroff stattfindet. Vergleichsweise ist in Figur 9, Kurve III, die Abkühlungskurve des gleichen Apparates mit Wasser gegeben. Demnach läßt sich aus den thermischen Begleiterscheinungen der anisotropen Flüssigkeiten wie der emulsionsbildenden Systeme weder für noch gegen die Emulsionstheorie Kapital schlagen. Das ist auch nicht weiter wunderbar, denn die Klärung einer Emulsion stellt den Mischungsvorgang zweier verschiedener Flüssigkeiten dar,

1) Referat Chemiker-Zeitung **28**, 1108, 1904.

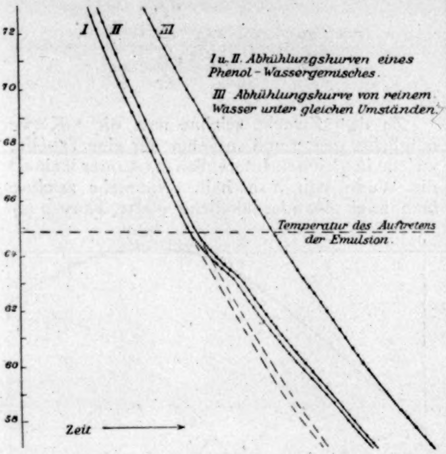


Fig. 9.

der im allgemeinen nicht mit der Wärmetönung Null erfolgt.

Ich fasse daher die Resultate der vorliegenden Mitteilung folgendermaßen zusammen:

Die scheinbar sprungweisen Änderungen von Viskosität und Dichte beim Übergang der sogenannten kristallinischen Flüssigkeiten in isotrope Flüssigkeiten können keinenfalls als Beweise gegen die Richtigkeit der Emulsionstheorie ins Feld geführt werden. Es sind vielmehr bei Emulsionen nicht nur in jeder Beziehung ähnliche Phänomene vorauszusehen, sondern überhaupt lassen sich bei diesen eine große Reihe interessanter Viskositätserscheinungen erwarten, deren nähere experimentelle Untersuchung in hohem Grade wünschenswert wäre.

Dasselbe gilt von den begleitenden Volumänderungen und Wärmetönungen.

Da es mir zurzeit leider an wissenschaftlichen Mitarbeitern fehlt, so bin ich genötigt, meine vorläufigen Beobachtungen und theoretischen Betrachtungen in dieser Form der Öffentlichkeit zu übergeben, in der Hoffnung, daß sich an anderer Stelle ein Bearbeiter dieser Probleme findet. Auf die Ausgestaltung der Theorie der sogenannten kristallinischen Flüssigkeiten hoffe ich demnächst an anderer Stelle ausführlich eingehen zu können.

Danzig-Langfuhr, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, den 21. April 1907.

(Eingegangen 21. April 1907.)

Über die Ermittelung der Partialtensionen binärer Gemische aus Messungen der Totaltensionen und der einen Partialtension aus Messungen der anderen.

Von Emil Bose.

Zwischen den Partialdrucken der beiden Komponenten eines flüssigen binären Gemisches und dessen Zusammensetzung besteht die folgende zuerst von Duhem, später von Margules abgeleitete höchst allgemeine Differentialgleichung:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1-x)}.$$

Darin bedeuten p_1 und p_2 die Partialdrucke der beiden Komponenten über der Mischung, $\frac{x}{1-x}$ stellt das Mischungsverhältnis derselben dar, indem auf x Grammoleküle der reinen Substanz 1 $1-x$ Grammoleküle der reinen Substanz 2 kommen. Die Molekulargewichte beziehen sich auf die Dampfphase.

Nun ist die Duhem-Margulessche Gleichung insbesondere von Zawidzki[1]) einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen worden und hat sich dabei vorzüglich bewährt. Es sind insbesondere von Margules verschiedene Funktionspaare $p_1 = F_1(x)$ und $p_2 = F_2(x)$ ermittelt worden, welche zusammen die Eigenschaft besitzen, für x zwischen den Grenzen 0 und 1 der obigen Differentialgleichung zu genügen. Die Zawidzkische Arbeit konnte zeigen, daß durch geeignete Wahl der Konstanten des Funktionspaares die Partialdruckmessungen an einer größeren Reihe von Substanzpaaren sich befriedigend darstellen lassen.

Nun stellen sich aber in zahlreichen Fällen der Bestimmung der einzelnen Partialdrucke ganz erhebliche Schwierigkeiten entgegen, indem bei Gemischen nahe verwandter oder gar isomerer Substanzen eine Analyse des Dampfes oft weder chemisch noch unter Benutzung physikalischer Eigenschaften ausreichende Genauigkeit zu erreichen gestattet.

In fast allen diesen Fällen dagegen ist der totale Dampfdruck d. h. (solange im Dampfraum keine Verbindungen der beiden Komponenten auftreten) die Summe $\pi = p_1 + p_2$ nach statischen Methoden direkt meßbar. Im allgemeinen werden wir also für eine gegebene Temperatur die Gesamttension π als Funktion der Zusammensetzung experimentell zu ermitteln in der Lage sein. Die beschränkte Gruppe von Funktionspaaren, welche bisher als die Duhem-Margulessche Gleichung befriedigend bekannt ist, vermag, wie Zawidzkis Beobachtungen bei genauerer Durchsicht zeigen, im all-

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 35, 129, 1900.

gemeinen nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit den Beobachtungsresultaten sich anzuschmiegen.[1]) Man wird daher nicht allgemein damit rechnen dürfen, daß sich $\pi = p_1 + p_2$ für das ganze Mischungsbereich sehr genau mittels einer Funktion $(F_1 + F_2)$ darstellen läßt, die ich nachträglich unter Zugrundelegung der Differentialgleichung in die Einzelteile F_1 und F_2 zerlegen kann.

In vielen Fällen wird es daher besser und zudem erheblich einfacher sein, von den experimentell gefundenen Werten für $\pi = p_1 + p_2$ ausgehend auf graphischem Wege eine Zerlegung in die Partialdrucke p_1 und p_2 anzustreben. In den Fällen, wo die experimentelle Bestimmung der Einzeldampfspannungen auf besondere Schwierigkeiten stößt, sind, wie erwähnt, die beiden Komponenten meist chemisch und physikalisch einigermaßen ähnlich, und demnach die Dampfspannungen der reinen Komponenten nicht allzusehr verschieden.

Alsdann läßt sich in der Tat graphisch eine Zerlegung ausführen und dies zu zeigen ist der eigentliche Zweck dieser Zeilen.

Die Duhem-Margulessche Gleichung befreien wir dazu zunächst von den Logarithmen:

$$\frac{dp_1}{dx} \cdot \frac{x}{p_1} = -\frac{dp_2}{dx} \cdot \frac{1-x}{p_2}$$

und bringen sie dann auf die für unsere Zwecke vorteilhafte Gestalt

$$\frac{p_1}{p_2} = -\frac{x}{1-x} \cdot \frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}.$$

Wir können nunmehr ein kombiniertes graphisches und rechnerisches Näherungsverfahren anwenden, mittels dessen es gelingt, $\pi = p_1 + p_2$ in die Einzelteile p_1 und p_2 zu zerlegen.

Die Funktion π verläuft zwischen 0 und 1 derart, daß sie bei 0 den Wert $\bar{p}_1$, bei 1 den Wert $\bar{p}_2$ hat, die den reinen ungemischten Substanzen 1 und 2 zukommen. Im übrigen ist von π nur zu verlangen, daß es im ganzen Intervall von 0 bis 1 eindeutig, **positiv** und **stetig** sei; positiv, weil negativen Dampfdrucken keine physikalische Bedeutung zukommt.

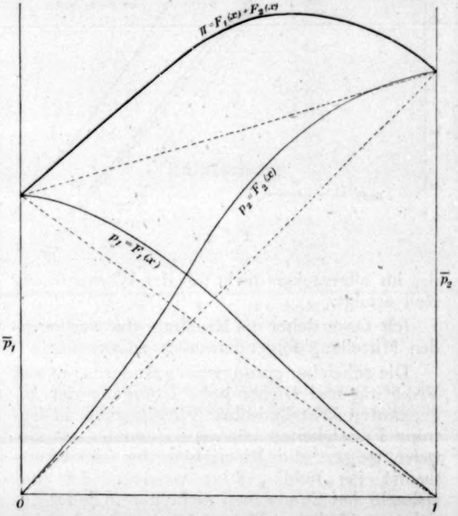
Ist π gegeben, so sind damit und durch die Differentialgleichung p_1 und p_2 eindeutig bestimmt, denn nur eine innere Teilung jeder Ordinate π hat einen physikalischen Sinn. Ich kann also die Aufgabe der Zerlegung des Totaldampfdruckes in die beiden Partialdrucke folgendermaßen formulieren:

Die Reihe der π-Werte ist derartig in zwei Reihen von Summanden p_1 und p_2 zu zerlegen, daß für jedes x

$$\frac{p_1}{p_2} = -\frac{x}{1-x} \frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$$

ist.

Zu dem Zwecke zeichne man die π-Kurve möglichst genau und entnehme ihr eine Tabelle, welche in gleichen Intervallen (0,05 oder kleiner) die Werte von π enthält. Nunmehr zeichne man zwei einander ähnliche glatte Kurven p_1



und p_2, welche man nur der Bedingung genügen läßt, daß für die Meßpunkte die Summe der beiden p-Ordinaten stets innerhalb der Konstruktionsfehler den Wert der jeweiligen π-Ordinate ergibt. Mit den so erhaltenen Ausgangswerten von p_1 und p_2 bilde man einerseits $\frac{p_1}{p_2}$, andererseits entnehme man möglichst genau der Zeichnung die Tangentenrichtungen $\frac{dp_1}{dx}$ und $\frac{dp_2}{dx}$ und bilde

$$-\frac{x}{1-x} \cdot \frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}.$$

Dieses wird natürlich nicht gleich $\frac{p_1}{p_2}$ sich ergeben, weil die p_1 und p_2-Kurve noch nicht die richtige Lage haben. Die gefundenen $\frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$ Werte zeichnet man vorteilhaft

1) Vergl. weiter unten.

Tabelle 1.
Schwefelkohlenstoff-Aceton P_1.

Δ Zawidzki	Berechnet Zawidzki	Beobachtet Zawidzki	Berechnet Bose	Δ Bose
+ 2,2	112,9	110,7	113,1	+2,4
+ 2,0	123,4	121,4	123,6	+2,2
+ 5,6	204,7	199,1	199,7	+0,6
+10,1	268,5	258,4	257,3	−1,1
+ 7,1	285,0	277,9	271,3	−6,6
+14,7	340,7	326,0	327,3	+1,3
+14,3	374,1	359,8	366,4	+6,6
+12,0	392,8	380,8	388,4	+7,6
+10,0	402,3	392,3	392,4	+0,1
+ 6,7	410,3	403,6	408,4	+4,8
+ 0,3	420,1	419,8	421,9	+2,1
− 3,0	424,6	427,6	428,4	+0,8
− 7,5	430,1	437,6	436,9	−0,7
−11,5	435,7	447,2	443,4	−3,8
−11,7	453,2	464,9	466,5	+1,6
−11,3	479,0	490,3	490,0	−0,3
− 7,1	484,9	492,0	494,5	+2,5
− 5,3	493,2	498,5	500,0	+1,5
− 4,3	497,7	502,0	503,0	+1,0

Mittlerer Fehler $\varepsilon_Z = 9{,}0$. Mittlerer Fehler $\varepsilon_B = 3{,}4$.

Tabelle 2.
Schwefelkohlenstoff-Aceton P_2

− 7,6	323,4	331,0	328,8	−2,2
− 6,7	321,5	328,2	325,8	−2,4
− 6,1	304,8	310,9	310,3	−0,6
− 5,4	290,0	295,4	294,8	−0,6
− 0,9	286,1	287,0	290,8	+3,8
− 4,2	270,5	274,7	272,8	−1,9
− 4,0	259,0	263,0	258,8	−4,2
− 2,2	251,5	253,7	248,2	−5,5
− 2,0	246,9	248,9	243,2	−5,7
+ 0,1	242,5	242,4	238,7	−3,7
+ 3,7	236,1	232,4	231,7	−0,7
+ 6,6	232,7	226,1	225,7	−0,4
+ 9,9	227,2	217,3	219,7	+2,4
+13,1	220,5	207,4	210,7	+3,3
+11,0	191,2	180,2	177,2	−3,0
+ 3,6	125,4	121,8	122,1	+0,3
+ 0,1	106,5	106,4	106,6	+0,2
− 1,5	78,1	79,6	78,6	−1,0
− 1,3	60,7	62,0	62,6	+0,6

Mittlerer Fehler $\varepsilon_Z = 6{,}1$. Mittlerer Fehler $\varepsilon_B = 2{,}8$.

Tabelle 3.
Schwefelkohlenstoff-Aceton $\pi = P_1 + P_2$.

− 5,4	436,3	441,7	441,9	+0,2
− 4,7	444,9	449,6	449,4	−0,2
− 0,5	509,5	510,0	510,0	±0,0
+ 4,7	558,5	553,8	552,1	−1,7
+ 6,2	571,1	564,9	562,1	−2,8
+10,5	611,2	600,7	600,1	−0,6
+10,3	633,1	622,8	625,1	+2,3
+ 9,7	644,3	634,6	636,6	+2,0
+ 8,0	649,2	641,2	635,6	−5,6
+ 6,7	652,8	646,1	647,1	+1,0
+ 4,0	656,2	652,2	653,2	+1,0
+ 3,6	657,3	653,7	654,2	+0,5
+ 2,3	657,3	655,0	656,2	+1,2
+ 1,6	656,2	654,6	654,2	−0,4
− 0,7	644,4	645,1	643,6	−1,5
− 7,6	604,4	612,2	612,1	−0,1
− 7,0	591,4	598,4	601,1	+2,7
− 6,8	571,3	578,1	578,6	+0,5
− 5,6	558,4	564,0	565,6	+1,7

Mittlerer Fehler $\varepsilon_Z = 6{,}5$. Mittlerer Fehler $\varepsilon_B = 1{,}9$.

Tabelle 4.
Essigsäure-Pyridin P_1.

Δ Zawidzki	Berechnet Zawidzki	Beobachtet Zawidzki	Berechnet Bose	Δ Bose
+3,3	7,6	4,3	5,1	+0,8
+5,3	13,9	8,6	8,5	−0,1
+4,2	20,3	16,1	14,2	−1,9
+2,3	25,0	22,7	20,2	−2,5
+0,9	33,9	33,0	30,4	−2,6
+1,1	48,1	47,0	47,3	+0,3
+0,8	58,2	57,4	48,3	+0,9
+0,4	60,4	60,0	60,3	+0,3
−1,1	89,5	90,6	89,0	−1,6
−0,9	122,1	123,0	121,5	−1,5
−1,7	148,7	150,4	150,2	−0,2
−3,2	164,6	167,8	167,4	−0,4
−2,9	182,4	185,3	188,1	+0,8
−2,7	193,2	195,9	196,8	+0,9

Mittlerer Fehler $\varepsilon_Z = 2{,}6$. Mittlerer Fehler $\varepsilon_B = 1{,}3$.

Tabelle 5.
Essigsäure-Pyridin P_2.

−13,0	136,3	149,3	144,8	−4,5
− 9,7	105,2	114,9	143,5	−1,5
− 3,0	85,0	88,0	88,9	+0,9
+ 2,1	73,9	71,8	73,6	+1,8
+ 4,7	58,1	53,4	55,0	+1,7
+ 3,6	41,2	37,6	38,0	+0,4
+ 3,2	32,8	29,6	30,8	+1,2
+ 2,3	31,2	28,9	29,2	+0,3
+ 3,2	16,6	13,4	15,7	+2,3
+ 2,7	7,9	5,2	7,9	+2,7
+ 1,1	3,9	2,8	4,1	+1,3
+ 0,5	2,3	1,8	2,3	+0,5
+ 0,16	1,06	0,9	1,2	+0,3
− 0,3	0,5	0,8	0,9	+0,1

Mittlerer Fehler $\varepsilon_Z = 5{,}0$. Mittlerer Fehler $\varepsilon_B = 1{,}8$.

Tabelle 6.
Essigsäure-Pyridin $\pi = P_1 + P_2$.

−9,7	143,9	153,6	149,9	−3,7
−4,3	119,2	123,5	122,0	−1,5
+1,2	105,3	104,1	103,3	−0,8
+4,3	98,9	94,6	93,8	−0,8
+5,6	92,0	86,4	85,4	−1,0
+4,7	89,3	84,6	85,3	+0,7
+4,0	91,0	87,0	89,1	+2,1
+2,7	91,6	88,9	89,5	+0,6
+2,1	106,1	104,0	104,7	+0,7
+1,9	130,1	128,2	129,4	+0,8
−0,6	152,6	153,2	154,3	+1,1
−2,7	166,9	169,6	169,7	+0,1
−2,7	183,5	186,2	187,3	+1,1
−3,0	193,7	196,7	197,7	+1,0

Mittlerer Fehler $\varepsilon_Z = 4{,}2$. Mittlerer Fehler $\varepsilon_B = 1{,}4$.

zunächst einmal als Funktion von x und legt eine glatte Kurve hindurch, wodurch die Fehler der einzelnen Werte teilweise ausgeglichen werden. Aus den auf diese Weise ermittelten Werten von $-\frac{x}{1-x}\frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$ und $\frac{p_1}{p_2}$ nimmt man

nunmehr einen mittleren Wert und berechnet mit diesem als korrigiertem $\frac{p_1}{p_2}$ unter Verwertung der vorgegebenen π-Werte die ersten Näherungswerte von p_1 und p_2, die man zeichnet und graphisch ausgleicht, unter Einhaltung der Bedingung, daß die Summe beider gleich π sein muß. Für die Wahl der Zwischenwerte ist zu beachten, daß im mittleren Gebiete meist $\frac{p_1}{p_2}$ genauer ist als der andere Ausdruck, an den Enden des Gebietes aber umgekehrt. Man hat also im mittleren Gebiete eventuell ersteren, an den Enden aber den $-\frac{x}{1-x}\frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$ größeres Gewicht beizulegen.

Dies Verfahren wird nun ein zweites Mal wiederholt, man zeichnet die verbesserten p_1- und p_2-Kurven möglichst genau, bildet wieder die $\frac{dp_1}{dp}$, $\frac{dp_2}{dx}$, gleicht sie graphisch aus, mittelt zwischen den $\frac{p_1}{p_2}$ und den $-\frac{x}{1-x}\frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$ und erhält mittels der π zweite Annäherungswerte von p_1 und p_2. Eventuell wiederholt man das Verfahren noch ein drittes Mal. Zwar ist die ganze Prozedur nicht ohne Mühe und erfordert Sorgfalt im Zeichnen und bei der Entnahme der $\frac{dp}{dx}$-Werte, doch ist der Erfolg bei der nötigen Akkuratesse ein recht erfreulicher, zumal er eventuell zu direkt kaum oder nur mit großer Mühe meßbaren Werten zu gelangen gestattet.

Um die Brauchbarkeit des beschriebenen Verfahrens zu prüfen, habe ich in ein paar typischen von Zawidzki untersuchten Fällen, dessen Werte von $\pi = p_1 + p_2$ genommen, darnach die π-Kurve gezeichnet und in Intervallen von 0,05, also mit 19 Hilfspunkten zwischen 0 und 1, mein Verfahren zweimal durchgeführt. Aus meinen Kurven zweiter Annäherung habe ich für die von Zawidzki untersuchten Zusammensetzungen die Werte von p_1, p_2 und $\pi = p_1 + p_2$ entnommen. In den Tabellen 1—6 (Seite 355) sind meine Resultate mit den von Zawidzki beobachteten und berechneten Werten zusammengestellt, wobei sich stets herausstellte, daß die durch mein Zerlegungsverfahren gewonnenen Zahlen besser mit den Zawidzkischen Beobachtungen stimmen, als seine nach einer den Beobachtungen nicht genügend sich anschmiegenden Formel berechneten Werte. Die mittleren Abweichungen ε_Z = (Berechnung minus Beobachtung Zawidzki) ergeben sich stets erheblich größer als die Werte ε_B = (Berechnung Bose minus Beobachtung Zawidzki). Bemerkenswert ist außerdem besonders, daß Zawidzkis Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung stets einen ganz ausgeprägten Gang zeigen, was

Tabelle 7.

Mol. Proz. NH_3	p_{NH_3}	Zweite Annäherungen für den Wasserdampfdruck		Dritte Annäherungen		Mittel der beiden 3. Annähergn. p_{H_2O}	Δ IIa	Δ IIb	Δ IIIa	Δ IIIb
		IIa	IIb	IIIa	IIIb					
0	0	4,580	4,580	4,580	4,580	4,580	—	—	—	—
5	11	4,304	4,330	4,430	4,410	4,420	—0,116	—0,090	+0,010	—0,010
10	26	3,974	4,006	4,158	4,142	4,150	—0,176	—0,144	+0,008	—0,008
15	50	3,566	3,612	3,814	3,804	3,809	—0,243	—0,197	+0,005	—0,005
20	82	3,120	3,144	3,364	3,380	3,372	—0,252	—0,228	—0,008	+0,008
25	129	2,716	2,690	2,820	2,856	2,838	—0,122	—0,148	—0,018	+0,018
30	195	2,340	2,274	2,260	2,274	2,267	+0,073	+0,007	—0,007	+0,007
35	294	1,998	1,898	1,804	1,800	1,802	+0,196	+0,096	+0,002	—0,002
40	420	1,664	1,564	1,460	1,434	1,447	+0,217	+0,117	+0,013	—0,013
45	594	1,358	1,280	1,188	1,164	1,176	+0,182	+0,004	+0,012	—0,012
50	812	1,068	1,044	0,942	0,948	0,945	+0,123	+0,099	—0,003	+0,003
55	1065	0,804	0,818	0,734	0,760	0,747	+0,057	+0,071	—0,013	+0,013
60	1356	0,580	0,632	0,558	0,582	0,570	+0,010	+0,062	—0,012	+0,012
65	1685	0,400	0,468	0,420	0,436	0,428	—0,028	+0,040	—0,008	+0,008
70	1990	0,268	0,332	0,316	0,320	0,318	—0,050	+0,014	—0,002	+0,002
75	2260	0,184	0,228	0,[illegible]32	0,232	0,232	—0,048	—0,004	±0,000	±0,000
80	2500	0,126	0,152	0,164	0,164	0,164	—0,038	—0,012	±0,000	±0,000
85	2710	0,078	0,096	0,110	0,106	0,108	—0,030	—0,012	+0,002	—0,002
90	2895	0,042	0,050	0,064	0,062	0,063	—0,021	—0,013	+0,001	—0,001
95	3046	0,018	0,020	0,026	0,026	0,026	—0,008	—0,006	±0,000	±0,000
100	3180	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	—	—	—	—
							$\varepsilon_{IIa} = 0,136$ $\varepsilon_{IIb} = 0,102$		$\varepsilon_{IIIa} = \varepsilon_{IIIb} = 0,0086$ mm	

bei meinen Werten nicht oder nicht in dem Maße der Fall ist. Daraus sieht man besonders deutlich, daß die von Zawidzki gewählten Funktionen sich nicht besonders gut den Beobachtungen anpassen.

Wenn ich hinzufüge, daß die Ausführung dieses Näherungsverfahrens ohne Kenntnis der Einzelwerte der Partialdrucke ausgeführt wurde, und daß erst nach Schluß der Rechnung die Konfrontation mit den von Zawidzki beobachteten Zahlwerten stattfand, so dürfte diese Probe auf die erreichbare Genauigkeit als sehr befriedigend anzusehen sein. Es liegt nun nahe, das Verfahren auf Fälle anzuwenden, in denen die Einzelwerte noch nicht bekannt, sondern nur ihre Summe gegeben ist. So liegen z. B. einige Messungen Konowalows[1]) von Totaltensionen bei Wasser-Alkoholgemischen, sowie Fettsäure-Wassergemischen vor. Die ersteren wird voraussichtlich Herr stud. A. Müller in Göttingen, der auf meine Veranlassung sich mit den Tensionen von Wasser-Alkoholgemischen beschäftigt, nach dieser Richtung zu verwerten suchen.

Ich selbst will hier nur noch auf eine andere Anwendung der Margulesschen Gleichung hinweisen, welche unter Verwendung einer nur wenig geänderten graphisch-rechnerischen Näherungsmethode möglich ist.

Ist die eine der beiden Partialtensionen, z. B. p_2, als Funktion der Zusammensetzung im ganzen Mischungsgebiete bekannt, die andere p_1 dagegen nicht, etwa weil ihre direkte oder indirekte Bestimmung auf große experimentelle Schwierigkeiten stößt, so ermöglicht ein ähnliches Verfahren mittels der Duhem-Margulesschen Gleichung die Ermittelung des Partialdruckverlaufs dieser anderen Komponente. Um Absolutwerte zu erhalten, braucht nur noch die Dampfspannung für die reine Substanz 1 selbst, also der Wert $\overline{p}_1$, bekannt zu sein. (Fehlt dieser, so erhält man nur Relativwerte.)

Die Erörterung der Methode an einem bestimmten Beispiele wird am einfachsten zeigen, wie man zu verfahren hat.

Wir betrachten das System Ammoniak-Wasser, dessen Ammoniakpartialdruck als Funktion des Wassergehalts für die Temperatur von Null Grad mit einiger Genauigkeit bekannt ist. Die zurzeit besten Werte scheinen mir, wenn man die vorliegenden Beobachtungen von 5 zu 5 Molekular-Prozent, d. h. für x in Intervallen von 0,05 interpoliert, die im Kolumne 2 der Tabelle 7 angegebenen Werte zu sein. Bei reinem Wasser mit 0 beginnend steigen sie zum wasserfreien Ammoniak hin bis zu 3180 mm *Hg* an. In diesem Intervalle fallen die p_1-Werte (Partialdrucke des Wassers) von dem sehr genau bekannten Werte 4,579 (rund 4,58) mm *Hg* für reines Wasser ab bis 0. Da die Partialdrucke des Ammoniaks demnach der Größenordnung nach fast 700 mal größer als die des Wassers sind, so würde eine Zerlegung der Totaltensionskurve nach dem obigen Verfahren eine zeichnerische Unmöglichkeit sein. Anders liegt die Sache, wo wir die eine Partialtensionskurve kennen.

Wählen wir nämlich in der Zeichnung jetzt den Maßstab der p_1-Kurve willkürlich n-mal (z. B. 700 mal) so groß, so tritt an Stelle von p_1 np_1, an Stelle von $\frac{dp_1}{dx}$ $n\frac{dp_1}{dx}$ und die Duhem-Margulessche Gleichung ist, wenn sie für p_1 gilt, auch für np_1 gültig. Damit sind wir berechtigt, für die graphisch-rechnerische Konstruktion der p_1-Kurve aus der p_2-Kurve den Maßstab der Kurve willkürlich zu wählen. Zeichnerisch am vorteilhaftesten ist es, die $\overline{p}$-Werte, d. h. die Dampfdrucke der reinen Komponenten in der Zeichnung etwa gleich groß zu wählen. Nun zeichne man, wiederum mit der nötigen Größe und Sorgfalt, die Kurve der bekannten p_2-Werte und entnehme derselben mehrmals an den Rechnungspunkten die Werte von $\frac{dp_2}{dx}$, um diese Werte möglichst genau zu erhalten. Diese müssen für sich als Funktion von x gezeichnet eine glatte Kurve liefern. Hat man durch mehrfaches Ausführen dieser Bestimmung auch die $\frac{dp_2}{dx}$-Werte genügend genau, so beginnt das Näherungsverfahren zur Bestimmung der p_1. Man nimmt zunächst eine willkürliche Kurve für die p_1-Werte an. (Das Studium einer größeren Anzahl von Diagrammen von Partialdruckkurven, z. B. der Arbeit Zawidzkis, lehrt bald, diese willkürliche Kurve schon so zu wählen, daß sie nicht gar zu sehr von dem wahren Verlauf abweicht.) Dieser Kurve entnimmt man p_1 und $\frac{dp_1}{dx}$, bildet dann wieder einerseits $\frac{p_1}{p_2}$, andererseits $-\frac{x}{1-x}\frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$, nimmt das Mittel und berechnet nach diesen Näherungswerten von $\frac{p_1}{p_2}$ korrigierte Werte von p_1. Durch diese legt man wiederum eine glatte Kurve, welche die erste Annäherung an die p_1-Werte darstellt. Nun führe man denselben Prozeß ein zweites, eventuell ein drittes Mal durch. Zum Schluß reduziere man die relativen p_1-Werte auf das richtige bekannte $\overline{p}_1$.

Für das System Wasser-Ammoniak habe

1) Wied. Ann. **14**, 34, 1881.

ich zweimal völlig unabhängig (*a* und *b*) diese Annäherungsmethode durchgeführt und erhielt in den dritten Annäherungen ganz vorzüglich übereinstimmende Werte, mittels deren mir die Partialspannung des Wasserdampfs über wässerigen Ammoniaklösungen mit einer Genauigkeit bestimmt erscheint, die zurzeit wohl eher durch die mangelhafte Kenntnis der Ammoniaktensionen als durch die Konstruktion begrenzt sein dürfte.

Tabelle 7, Seite 356, enthält von 5 zu 5 Molekularprozent zunächst die Werte der Ammoniaktensionen in Millimetern, daneben die zweiten und dritten Annäherungen für die unabhängigen Durchführungen *a* und *b* der Methode.

Aus den beiden dritten Annäherungen ist das Mittel genommen, welches also den errechneten Wert der Wasserdampfpartialspannung angibt. Daneben sind die Abweichungen der zweiten und dritten Annäherungen von diesem Mittelwerte und aus diesem die mittleren Fehler berechnet. Man erkennt beim Durchsehen der Tabelle den großen Fortschritt von der zweiten zur dritten Annäherung, wo die Abweichungen auf weniger als den zehnten Teil herabgehen. Daß zwei völlig unabhängige Durchführungen des Verfahrens mit dieser Genauigkeit zu den gleichen Resultaten führen, dürfte für die Brauchbarkeit der Methode sprechen. Ich betone aber dabei nochmals, daß Sorgfalt im Zeichnen und Entnehmen der p- und $\frac{dp}{dx}$-Werte Vorbedingung zur Erreichung des Erfolges sind.

Es wäre von besonderem Interesse, nunmehr experimentell die Wasserdampfspannungen der wässerigen Ammoniaklösungen zu ermitteln und zu sehen, wieweit dieselben mit der Voraussage übereinstimmen. Dazu bietet sich auch eine elegante und einfache Methode, doch bin ich zurzeit aus Mangel an Mitarbeitern leider nicht in der Lage, nach dieser Richtung hin etwas zu unternehmen.

Danzig-Langfuhr, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, April 1907.

(Eingegangen 26. April 1907.)

BESPRECHUNGEN.

Père R. Cirera, S. J., Mémoires de l'observatoire de l'Èbre, sis à Raquetas, dépendant du Collège d'études supérieures de la Comp. de Jésus, de Tortosa. No. 1. Notice sur l'observatoire et sur quelques observations de l'éclipse du 30 Août 1905. Edition française. Traduction par le P. E. Merveille, S. F. gr. 8. 56 S. mit mehreren Abbildungen und Tafeln. Barcelona, Gustavo Gill. 1906. 4 Fr.

Das Ebroobservatorium, vom Jesuitenorden in Tortosa (Spanien) begründet, hat sich zur Aufgabe gestellt, diejenigen terrestrischen Erscheinungen, die mit der Tätigkeit der Sonne im Zusammenhang zu stehen scheinen (Erdmagnetismus, Luftelektrizität usw.), dauernd zu verfolgen. Das vorliegende erste Heft der Veröffentlichungen des Institutes enthält Nachrichten über geographische Lage und Einrichtung des Observatoriums. Die Ausrüstung besteht in meteorologischen Instrumenten, Apparaten zur Bestimmung der absoluten Werte des Erdmagnetismus, sowie seiner Variationen, einem photographischen Doppelrefraktor, verbunden mit Spektroskopen verschiedener Art, und einem kleinen Passageninstrument. Der zweite Teil des Heftes enthält die gelegentlich der letzten totalen Sonnenfinsternis angestellten physikalischen und astronomischen Beobachtungen. Zahlreiche Abbildungen zeigen die Lage des Observatoriums und seine Instrumente; desgleichen sind beigegeben mehrere Reproduktionen von Photographien der Sonne mit ihrer Korona, die während der erwähnten Finsternis erhalten wurden.

E. Przybyllok.

(Eingegangen 10. Februar 1907.)

F. Kühnen u. Ph. Furtwängler, Bestimmung der absoluten Größe der Schwerkraft zu Potsdam mit Reversionspendeln. Veröffentlichungen des Königlich Preußischen Geodätischen Institutes. Neue Folge No. 27. 4. XVI und 390 S. mit 4 Tafeln. Berlin, P. Stankiewicz. 1906.

Bei früheren Versuchen zur Bestimmung der absoluten Größe der Schwerkraft im Geodätischen Institut zu Potsdam hatten sich zwischen den aus einem Sekundenpendel und einem gleich schweren Halbsekundenpendel resultierenden Ergebnissen unzulässig große Differenzen gezeigt, die der Biegung der Pendel, einer bisher nicht berücksichtigten Fehlerquelle, zugeschrieben wurden. Die Verfasser unternahmen daher eine Neubestimmung der absoluten Größe der Schwerkraft mit Hilfe von 5 verschiedenen Pendelapparaten (sämtlich Besselschen Reversionspendeln), von denen 2 dem Geodätischen Institut entstammen, 2 von dem Österreichischen Militärgeographischen Institut und eins von der Sternwarte zu Padua entliehen waren. Die Vergleichung der Einzelresultate der unter glei-

chen Umständen benutzten verschiedenen Pendel sollte entscheiden, ob etwa noch weitere unberücksichtigte Fehlerquellen vorhanden wären, denen die Differenzen zwischen den verschiedenen Bestimmungen der Schwerkraft zuzuschreiben seien. Der erste Teil der Arbeit bringt in sehr ausführlicher Form die Beobachtungen unter den bisher üblichen Umständen: die Pendel schwingen mit Schneide auf ebener Unterlage. Im zweiten Teil suchen die Verfasser durch zum Teil neue Beobachtungsmethoden größere Genauigkeit zu erzielen. Sie lassen die Pendel mit ebenen Flächen auf feststehenden Schneiden schwingen, wodurch der Einfluß der Krümmungsradien der verschiedenen Schneiden eliminiert und die Schwierigkeit der Längenmessung sehr vermindert wird. Zugleich werden die Pendel während der Beobachtung in einen luftverdünnten Raum eingeschlossen, da die Bestimmung der Unsymmetrie der Pendel keine zuverlässigen Resultate geliefert hatte. An Stelle des früher benutzten Sterneckschen elektrischen Koinzidenzenapparates wird die direkte Vergleichung der Reversionspendel mit dem Uhrpendel durch optische Koinzidenzen eingeführt, die wesentlich genauere Beobachtung zuließen.

Bezüglich der Einzelheiten dieser umfangreichen Untersuchungen, die besonders wegen der außerordentlich sorgfältigen Eliminierung und Bestimmung aller Fehlerquellen Beachtung verdienen, muß auf die Arbeit selbst verwiesen werden. Das Endergebnis, zu dem die Verfasser gelangen, ist: Die Länge des einfachen Sekundenpendels beträgt für Potsdam 994,239 mm $\pm$ 0,003 und die entsprechende Beschleunigung der Schwerkraft 981,274 cm $\sec^{-2} \pm 0{,}003$. Welchen wesentlichen Fortschritt diese Untersuchungen bedeuten, zeigt die zum Schluß ausgeführte Vergleichung mit anderweitig erhaltenen Resultaten, welche mit der Neubestimmung beträchtlich besser in Einklang kommen, wenn sie unter Berücksichtigung der Biegung nach der Methode der Verfasser reduziert werden. E. Przybyllok.

(Eingegangen 10. Februar 1907.)

A. Zeemann, Einführung in die Elektrotechnik. Sieben Experimentalvorträge. gr. 8. VII u. 168 S. mit 117 Abbildungen. Wien, A. Hartlebens Verlag. 1906. M. 3,70.

Die technisch wichtigen Anwendungen der Elektrizität erfahren eine knappe, aber anschauliche Besprechung. Abgesehen von den Spekulationen über die Konstitution des Äthers, im ersten Kapitel, findet man durchweg die neuesten Anschauungen vertreten. Eine größere Auswahl guter Abbildungen, meist modernster Konstruktionen, tragen zum Verständnis bei.

R. Rüdenberg.

(Eingegangen 10. Februar 1907.)

E. Arnold u. J. L. La Cour, Die Kommutation bei Gleichstrom- und Wechselstrom-Kommutatormaschinen. (Sammlung elektrotechnischer Vorträge. IX. Band. 9./10. Heft.) gr. 8. 78 S. mit 58 Abbildungen. Stuttgart, F. Enke. 1906. M. 2,40.

Es ist zu begrüßen, daß die neuen wertvollen Untersuchungen der Verfasser über die Kommutierungsvorgänge nunmehr auch in deutscher Sprache vorliegen. Neben referierenden aus früheren Arbeiten sind größere Reihen von Experimentaluntersuchungen verwertet, um zu einem brauchbaren Kriterium für die Funkenfreiheit der Kollektorbürsten zu gelangen. Besondere Aufmerksamkeit ist der neuerdings wichtigen Frage der Wechselstromkommutierung gewidmet.

R. Rüdenberg.

(Eingegangen 10. Februar 1907.)

A. Prasch, Die Fortschritte auf dem Gebiete der drahtlosen Telegraphie. IV. (Sammlung elektrotechnischer Vorträge. X. Band. 1./7. Heft.) gr. 8. 268 S. mit 164 Abbildungen. Stuttgart, F. Enke. 1906. M. 8,40.

Diese Zusammenstellung der literarischen Neuerscheinungen auf dem Gebiete der Funkentelegraphie bringt in ihrem ersten Teil die in den letzten Jahren entstandenen theoretischen Arbeiten. Sodann werden die bekannten Slabyschen Abstimmungsversuche in großer Ausführlichkeit wiedergegeben, und schließlich Neuerungen an Meßinstrumenten und Apparaten für den praktischen Betrieb beschrieben. Da sich der Verfasser auf die fast unveränderte Wiedergabe der Originalarbeiten beschränkt, so erscheint die Darstellung wenig einheitlich und durchgearbeitet. Leider finden sich oft sprachliche Unschönheiten vor.

R. Rüdenberg.

(Eingegangen 10. Februar 1907.)

L. Kohlfürst, Neues auf dem Gebiete der elektrisch selbsttätigen Zugdeckung. (Sammlung elektrotechnischer Vorträge. IX. Band. 11./12. Heft.) gr. 8. 116 S. mit 60 Abbildungen. Stuttgart, F. Enke. 1906. M. 2,40.

Der Verfasser gibt eine ausführliche Zusammenstellung und Beschreibung der modernen Sicherungen für den Eisenbahnverkehr. Sowohl die bei uns üblichen Signal- und Sperrvorrich-

tungen, die zum Teil das Eingreifen eines Beamten erfordern, als auch besonders die in Amerika gebräuchlichen ganz automatischen Signale sind klar und anschaulich durchgesprochen und durch reichliche Beigabe von Figuren erklärt. R. Rüdenberg.

(Eingegangen 10. Februar 1907.)

W. Winkelmann, **Transformatoren und Asynchronmotoren. Ihre Wirkungsweise, Berechnung und Konstruktion.** (Repetitorien der Elektrotechnik. V. Band.) 8. X u. 136 S. mit 79 Abbildungen. Hannover, Dr. M. Jänecke. 1907. M. 4,20, gebunden M. 4,80.

Der Verfasser hat es verstanden, in leichtfaßlicher Form die Grundzüge der Berechnungsweise für Dreh- und Wechselfeldmaschinen vorzutragen. Nachdem im ersten Teil die Erscheinungen an Ein- und Mehrspulentransformatoren, sowie die elektrischen und magnetischen Energieverluste durchgesprochen sind, folgen im zweiten Abschnitte Betrachtungen über Drehstrommotoren. Hier ist besonders die anschauliche Herleitung des Heylandschen Kreisdiagramms lobend zu erwähnen, die im Schlußkapitel auch auf asynchrone Generatoren erweitert wird. Auf Seite 51 hätten die Grundlagen für den Beweis, daß die Verluste am geringsten sind, wenn man die Kupferverluste gleich den Wirbelstromverlusten plus den 0,8-fachen Hysteresisverlusten wählt, etwas eingehender erklärt werden müssen. Sonst ist sachlich nicht viel auszusetzen, so daß das Buch bestens empfohlen werden kann.

R. Rüdenberg.

(Eingegangen 19 Februar 1907.)

Carl Benedicks, **Recherches physiques et physico-chemiques sur l'acier au carbone.** gr. 8⁰. IX u. 219 S. Upsala, Librairie de l'Université. 1904.

Die vorliegende Doktorthese des Verfassers bildet eine Zusammenfassung seiner eingehenden Untersuchungen über den Elektrostahl von Gysinge. Um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten, hat er an denselben Probestücken die Mikrostruktur, Dichte, Elastizität, Härte, den elektrischen und magnetischen Widerstand bestimmt. Die Untersuchungen beziehen sich auf Eisensorten von 0,08—2 Proz. Kohlenstoffgehalt. Von praktischem Interesse ist es, daß der Verfasser auf Grund derselben Tabellen für die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes und der Dichte des Eisens von seinem Gehalte an Kohlenstoff und Silicium aufgestellt hat. Ferner glaubt der Verfasser aus seinen Versuchen schließen zu können, daß Eisen mit einem Gehalt von weniger als 5 Proz. Kohlenstoff aus Eisen α, Eisen mit einem Gehalt von mehr als 0,5 Proz. Kohlenstoff aus Eisen β besteht. Da man die Struktur des Eisen α enthaltenden Gefüges als Ferrit bezeichnet, so schlägt er vor, für das Eisen β enthaltende Gefüge die metallurgische Bezeichnung Ferronit einzuführen. Die Messungen der Dichte, Elastizität und des magnetischen Widerstandes weisen auf die Existenz zweier Eisenkarbide hin; neben dem bekannten Zementit (Fe_3C) bildet Eisen noch ein Karbid von geringerer Dichte, für welches die chemischen Analysenzahlen die Formel (Fe_2C) als wahrscheinlich erscheinen lassen.

Riesenfeld.

(Eingegangen 20. Februar 1907.)

Briefkasten.

Im Anschluß an meine Veröffentlichung in dieser Zeitschrift **7**, 421, 1906 Beobachtungen an Kanalstrahlen teile ich mit, daß es mir mit Hilfe eines mir von Herrn Prof. Stark gütigst zur Verfügung gestellten sehr lichtstarken Spektrographen gelungen ist den damals nicht erhaltenen Doppler Effekt bei den Heliumkanalstrahlen nachzuweisen. Eine ausführliche Mitteilung wird folgen.

Braunschweig, Phys. Inst. der technischen Hochschule, 23. April 1907.

H. Rau.

Herr J. J. Taudin Chabot teilt mit, daß er eine ganz analoge Erscheinung wie die von Herrn E. Weiß beschriebene (diese Zeitschr. **8**, 256, 1907), ebenfalls an einer Mineralwasserflasche beobachtet und schon vor längerer Zeit (Meteorologische Zeitschrift 1900, S. 425) beschrieben hat.

Die Redaktion.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Halle Dr. Karl Tubandt für Chemie.

Ernannt: Dr. Rudolf Reiger zum a. o. Professor für Physik an der Universität Erlangen.

In den Ruhestand: Der o. Professor der Mathematik an der Universität Erlangen Dr. Paul Gordan.

Gesuche.

Für unsere **Messinstrumenten-Abteilung suchen** wir

Laboratoriums-Ingenieure

mit Universitäts- oder Hochschulbildung. Angebote mit kurzem Lebenslauf, Gehaltsansprüchen und Angabe von Referenzen an die unterzeichnete Fabrik erbeten.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Apparatefabrik, Berlin N. 31, Ackerstraße 71/76.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Emil Bose in Oliva bei Danzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.